Synthetische Versuche in der Gruppe des Cyclohexans

und einiger verwandter Substanzen.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der

M A R T I N L U T H E R - U N I V E R S I T Ä T

H A L L E - W I T T E N B E R G .

Vorgelegt von

E r n s t S c h a a f

aus Mannheim.

Halle/Saale 1938.

Matrizendruck: Schreibbüro Wichmann, Heidelberg.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Ziegler

2. Berichterstatter: Prof. Dr. L. Wolf

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dez. 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

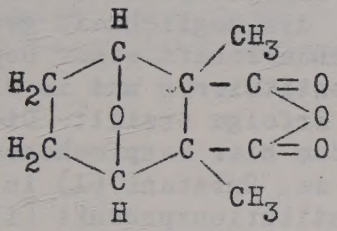
Vorliegende Arbeit wurde in den Chemischen Instituten der Universitäten Heidelberg und Halle unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. Z i e g l e r ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die vielseitige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
A. Mögliche Wege zum Kantharidin	9
B. Die Halogenierung ungesättigter Substanzen in der Seitenkette	15
Schwefelhaltige Substanzen	18
N-Chlor-acylanilide und Cyclohexen	19
N-Brom-acylanilide und Cyclohexen	24
Verschiedene andere Beobachtungen	25
Experimenteller Teil.	
Versuche zu A.	29
Versuche zu B.	35

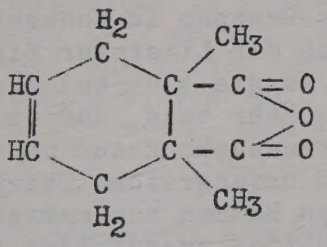
Einleitung.

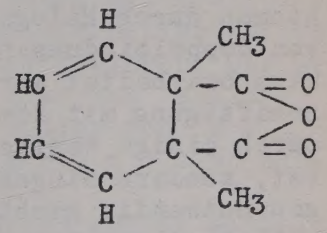
Vorliegende Arbeit wurde unter dem Gesichtspunkt begonnen, das Problem der künstlichen Herstellung des Naturstoffs Kantharidin einer Lösung näher zu bringen. Das Kantharidin hat bekanntlich die folgende Formel:



Man kann in Gedanken sehr viele Möglichkeiten der Synthese einer solchen Substanz entwickeln, und es werden im nachfolgenden eine Reihe von derartigen Wegen aufgezeigt und auf ihre Gangbarkeit geprüft werden. Es sei schon jetzt vorweggenommen, daß brauchbare Lösungen des Problems noch nicht gefunden werden konnten. Es ließen sich aber jeweils die besonderen Schwierigkeiten der einzelnen versuchten Möglichkeiten aufklären.

Während ich derartige Untersuchungen in Bearbeitung hatte, gelang es in einer Parallel-Arbeit A. S i e b e r t [1] Substanzen herzustellen, die wie die beiden folgenden

I. 

II. 

bereits das ganze Kohlenstoff-Gerüst des Kantharidins

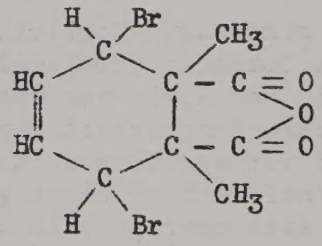
---

1) Dissertation Halle 1937.

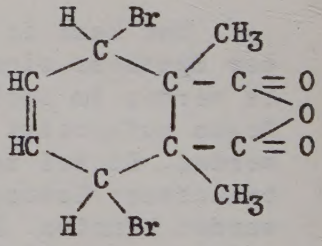
enthalten. Die Substanz (I.) entsteht durch Anlagerung von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Butadien und ist ziemlich leicht zugänglich. Die Substanz(II.) läßt sich aus ihr über eine Folge sehr unbefriedigend verlaufender Reaktionen darstellen. Da sie vermutlich ein günstiges Ausgangsmaterial für die Weiterarbeit wäre, so haben alle Reaktionen im Rahmen des Gesamt-Problems besonderes Interesse, die möglicherweise geeignet sein könnten, die Umwandlung von (I.) in (II.) zu bewirken.

Unter diesem Gesichtspunkt haben Z i e g l e r und A. S p ä t h die Möglichkeit geprüft, Wasserstoff-Atome in Nachbarschaft einer Doppelbindung gegen Halogen zu substituieren und in dieser Richtung auch einige erste Erfolge erzielt. Die Bedeutung solcher Versuche in dem hier besprochenen Zusammenhang ist klar: Gelänge es, Substanz (I.) in ein Mono- oder besser Dibrom-substitutionsprodukt (III.) bezw. (IV.)

III.



IV.



umzuwandeln, so wären damit gewisse neue Möglichkeiten für die Herstellung des doppelt ungesättigten Anhydrids (II.) gegeben. Ganz abgesehen davon, daß (IV.) auch noch direktere Übergangsmöglichkeiten zum Kantharidin in sich birgt.

Das Problem der Substitution von Wasserstoff-Atomen durch Halogen an CH_2-Gruppen in Nachbarschaft von Doppelbindungen ist nach der Literatur bisher kaum bearbeitet worden. Es zeigte sich bei der Beschäftigung mit dem Problem sehr bald, daß es nicht durch einige wenige Pionierversuche rasch zu lösen ist, sondern eingehende und umfangreiche Untersuchungen notwendig macht, die den Rahmen von mehreren selbständigen Promotionsarbeiten auszufüllen geeignet sind. Ich habe daher dieses Problem der Halogenierung ungesättigter Verbindungen "in der Seitenkette" so weit bearbeitet, als es mir im Rahmen meiner Dissertation möglich war. Ich konnte hierbei eine Reihe von

wesentlichen Ergebnissen erzielen, die die allgemeine Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Verbindungen erweitern. Es war jedoch nicht mehr möglich, die gewonnenen Erfahrungen an den besonderen im Zusammenhang mit dem Kantharidin interessierenden Substanzen auszuprobieren.

Daraus ergibt sich, daß meine Arbeit aus zwei scheinbar wesensverschiedenen Teilen besteht, einer ersten Hälfte, die ich "Mögliche Wege zum Kantharidin" nennen möchte. Der zweite Teil wird die Überschrift "Die Halogenierung ungesättigter Substanzen in der Seitenkette" tragen. Beide Teile sind, wie dargelegt, aus einem größeren Gesichtspunkt herausgewachsen.

A. Mögliche Wege zum Kantharidin.

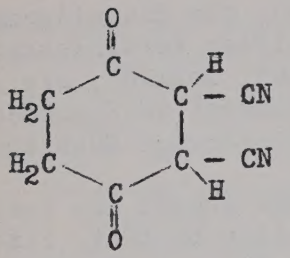
I.

Vor einiger Zeit haben die indischen Forscher V. N. P a i und P. C. G u h a [2] sich mit dem Problem der Alkylierung des Nitrils (V.) und des Esters (VI.) der 3,6-Diketo-hexahydrophthalsäure beschäftigt. Das Nitril entsteht aus Dicyanhydrochinon (VII.) durch Reduktion mit Natriumamalgam, während man durch Verseifung des Dicyanhydrochinons (VII.), nachfolgende Veresterung der so entstehenden Säure und Reduktion zum Ester (VI.) gelangt. Das Dicyanhydrochinon selbst läßt sich aus Chinon und Blausäure gewinnen. Die Reaktionsfolgen sind von T h i e l e und M e i s e n h e i m e r entdeckt und später von H e l f e r i c h und H. G. B o d e n b e n d e r näher studiert worden.

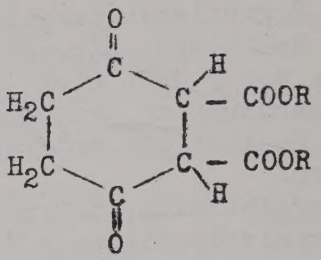
Es ist klar, daß die Einführung zweier Methylgruppen in Nachbarschaft der beiden Cyan- bezw. Carboxaethylgruppen zu Substanzen (VIII.) und (IX.) führen

---

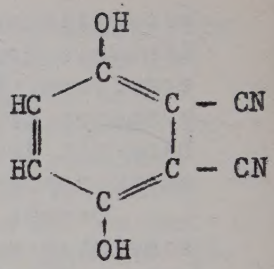
2) J. Indian chem. Soc. 11. 231-37. (1934).



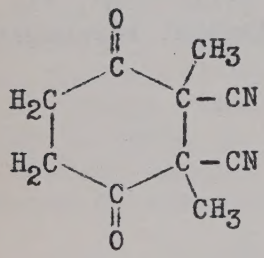
(V.)



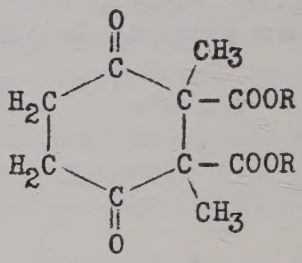
(VI.)



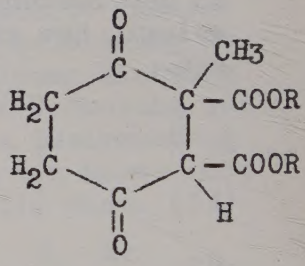
(VII.)



(VIII.)



(IX.)

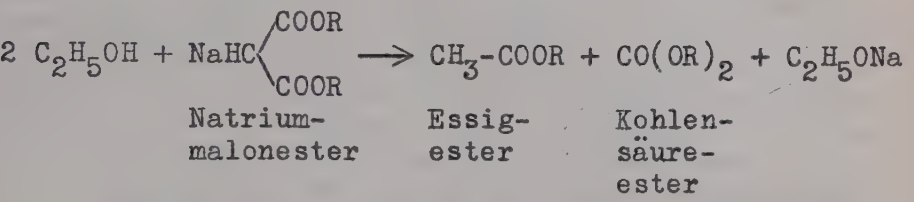


(X.)

würde, die dem Kantharidin recht nahestehen. Schon H e l f e r i c h hat ein C-monomethylderivat (X.) beschrieben. Er gibt aber an, daß die Einführung einer zweiten Methylgruppe nach dem bekannten Verfahren der Behandlung mit Alkoholat und Jodmethyl nicht gelinge.

Auch den indischen Autoren ist es nicht gelungen, eine zweite Methylgruppe in das Molekül einzuführen, trotzdem sie die Methylierung unter den verschiedensten Bedingungen versuchten. Die Erfolglosigkeit dieser Bemühungen wirkte aber noch nicht überzeugend, da die Temperatur und vor allen Dingen auch die Reaktionsmedien nicht genügend variiert sind. Es ist aber bekannt, daß diese gerade bei Alkylierungsprozessen eine große Rolle spielen können. Wenn, wie es offenbar der Fall ist, die Einführung der zweiten Methylgruppe ungleich schwerer geht als die der ersten, so werden sehr lange Reaktionszeiten notwendig sein. Arbeitet man nun, wie es die indischen Autoren taten, mit Alkoholat bei Gegenwart von Alkohol, so ist es möglich, daß als Nebenreaktion eine Alkoholyse eintritt. Es ist z.B. bekannt, daß beim Kochen von

Natriummalonester in Alkohol eine Alkoholyse zu Essigester plus Kohlensäureester stattfindet, und analog wird im Falle meiner Verbindung bei einer zu langen Reaktionsdauer ein Verlust an Carboxaethylgruppen auftreten können.

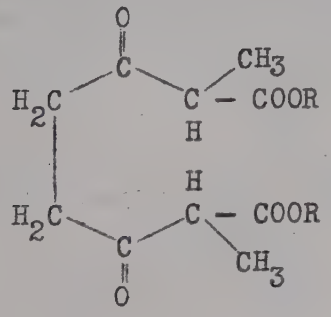


Ich habe aus diesem Gesichtspunkt heraus meine Alkylierungsversuche vornehmlich unter Ausschluß eines Überschusses und in indifferenten Lösungsmitteln (Tuluol, Dibutylaether) unternommen. Unter diesen Umständen wird das Monomethylderivat zwar verändert, die Ausbeuten an Reaktionsprodukt sind aber gering, und zudem findet, wie die Analyse ergibt, doch eine weitgehende Zersetzung der Substanz auch bei Abwesenheit von Alkohol statt. Daher wurden diese Versuche trotz vieler auf sie verwandter Mühe schließlich wieder aufgegeben.

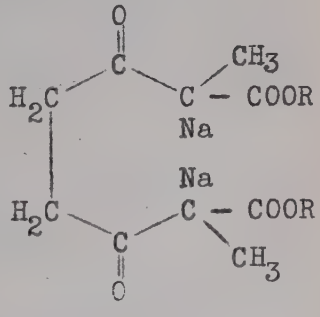
II.

Eine zweite Bildungsmöglichkeit des Kantharidins könnte ihren Ausgangspunkt beim Succinyldipropionester (XI.) nehmen. Man könnte etwa daran denken, aus dieser Substanz zunächst ein Di-Natriumderivat (XII.) und aus diesem mit Jod dieselbe Diketodimethylhexahydrophthalsäure zu machen, wie sie in den eben geschilderten Versuchen hergestellt werden sollte.

XI.



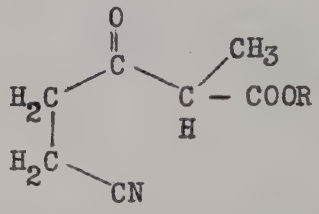
XII.



Der Succinyldipropionester müßte aus Aethylendicyanid, α-Brompropionester und Zink nach R e f o r m a t s k y und S a y t z e f f [3] zugänglich sein. Ich habe diese Reaktion deshalb ausführlich studiert.

Die drei genannten Substanzen reagieren in benzolischer Lösung sehr lebhaft miteinander. Die Ausbeuten an brauchbaren Reaktionsprodukten sind aber nicht sonderlich hoch. Es konnte eine farblose, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 77° C isoliert werden, die sich aber auf Grund einer Analyse - sie war stickstoffhaltig - als Produkt einer nur halbseitigen Umsetzung des Nitrils von der Formel

XIII.

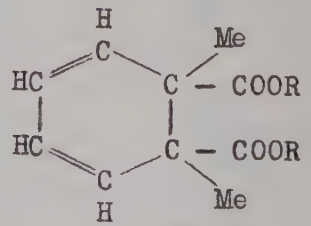


erwies. Der doppelseitigen Kupplung stehen also offenbar erhebliche Widerstände entgegen.

III.

Es wurden weiter von der Phthalsäure bezw. ihren Estern aus ganz neue Wege auf ihre Gangbarkeit untersucht. Bekanntlich sind die Phthalsäuren leicht im Benzolkern durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol zu hydrieren. Für den Mechanismus dieser Hydrierung ist häufig die Bildung von Metall-Additionsprodukten als Zwischenstufen diskutiert worden. War diese Vorstellung richtig, so konnte man allenfalls erwarten, bei Ausschluß von Wasser und aktiven Wasserstoff-Atomen Metalladditionsprodukte von Phthalsäureestern zu erhalten. Man konnte etwa an die Bildung eines chinoiden Adduktes der folgenden Formel

XIV.



(Me = Metall)

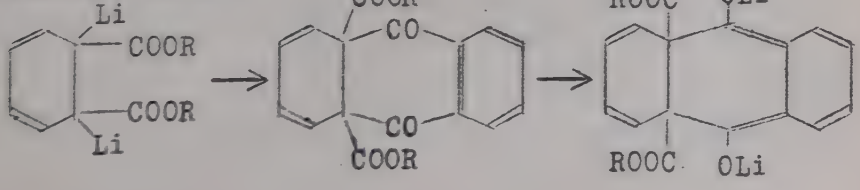
---

3) B. 20. 1210 (1887).

denken, das bei der Behandlung mit Jodmethyl dann in bekannter Weise einen Dimethyldihydrophthalsäureester hätte geben können.

Schüttelt man Phthalsäureester in ätherischer Lösung unter Stickstoff in bekannter Weise mit Lithium-Schnitzeln (Lithium ist bekanntlich das bei Additionen reaktionsfähigste Metall), so findet in der Tat eine Reaktion statt. Die Lösungen färben sich gelb und scheiden nach einiger Zeit gelbbräunliche Flocken ab, deren Menge sich mit fortschreitender Reaktion vermehrt. Es lassen sich über viele Tage hinweg noch dauernde Veränderungen nachweisen. Zur Kontrolle wurden von Zeit zu Zeit Proben der Suspensionen entnommen und diese titriert. Es zeigte sich dann, daß schließlich größenordnungsmäßig ungefähr zwei Atome Metall auf ein Molekül Phthalsäureester addiert wurden. Doch blieb die Addition hierbei nicht stehen. Es ging langsam mehr Metall in die Suspension, bis zu vier Atomen pro Molekül Phthalsäureester. Die Zahlen geben aber sicherlich nur Größenordnungen wieder, da sich während der Versuche etwas Lithium von der Oberfläche der Schnitzel abscheuert und es deshalb nicht ganz ausgeschlossen ist, daß die Suspension auch Lithium-Flitter enthielt. Die Addition des Metalls fand übrigens bei verschiedenartigen Phthalsäureestern mit verschiedener Geschwindigkeit statt und verlief am schnellsten bei Di-n-butylphthalsäureester.

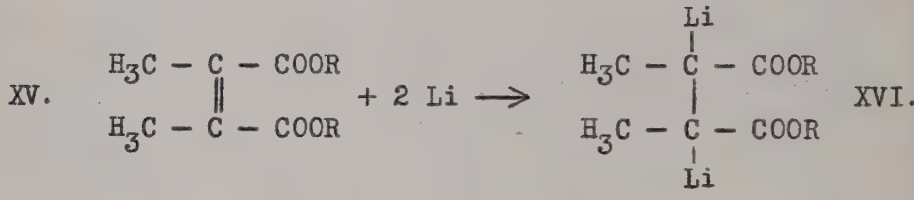
Die eben mitgeteilten Zahlen ließen die Aussichten der geplanten Versuche nicht ungünstig erscheinen. Daher setzte ich einen der beschriebenen Ansätze mit überschüssigem Jodmethyl um. Die Aufarbeitung ergab aber kein gut charakterisiertes, destillierbares Produkt, sondern lediglich ein undestillierbares, höher molekulares Harz. Es findet somit nicht einfach glatte Addition des Lithiums an den Phthalsäureester statt, sondern offenbar auch noch eine weitergehende Kondensation. Man könnte etwa mit großem Vorbehalt an Folgendes denken:



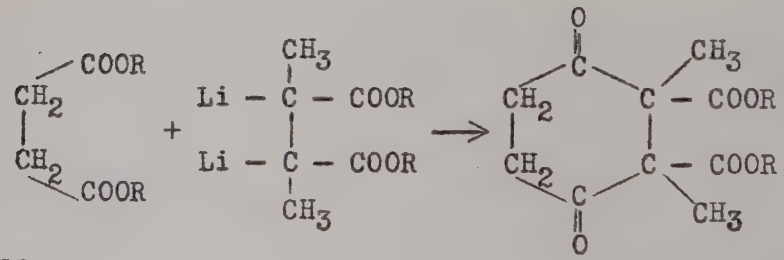
Es wurde damit gerechnet, daß diese Komplikationen vielleicht nur von den langen Versuchsdauern herrührten. Daher studierte ich noch die Möglichkeit eines sicherlich grundsätzlich rasch verlaufenden doppelten Umsatzes zwischen Di-Lithium-Naphthalin und Phthalsäureester. Aber auch unter diesen Umständen findet keine glatte Addition statt, vielmehr entstehen auch hier höher molekulare Kondensationsprodukte.

IV.

Schließlich wurde versucht, an den Ester von Dimethylmaleinsäure (XV.) Lithium zu addieren und das Additionsprodukt (XVI.) mit Bernsteinsäureester (XVII.) oder Bernsteinsäurechlorid (XVIII.) umzusetzen.

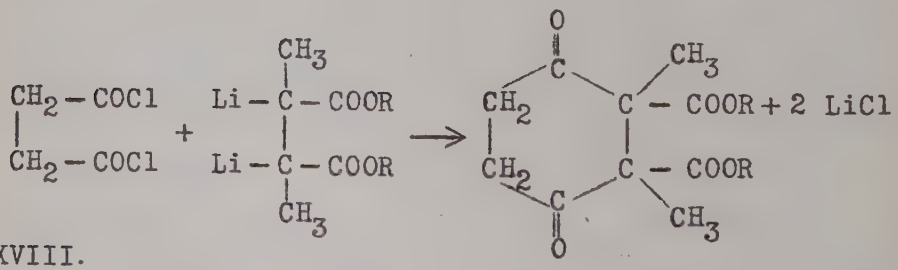


XV. XVI.



XVII.

+ 2 Li-OR



XVIII.

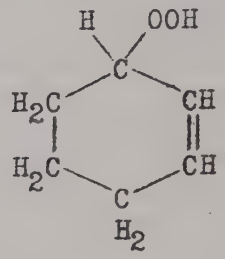
Lithium-Metall und Dimethylmaleinsäureester reagieren in ätherischer Lösung äußerst langsam miteinander. Ich brach daher die Reaktion ab, als die Hälfte der theoretischen Menge an Metall aufgenommen worden war. Um nun zunächst festzustellen, ob sich überhaupt ein Lithium-Additionsprodukt des Dimethylmaleinsäureesters gebildet hatte, zersetzte ich das Reaktionsprodukt mit Wasser. Es hätte dann ein Gemisch von Dimethylmaleinsäureester und Dimethylbernsteinsäureester entstehen müssen. Tatsächlich erhielt ich aber neben Dimethylmaleinsäureester nur höher molekulare Kondensationsprodukte, so daß es sich auch bei dieser Reaktion nicht um die glatte Bildung eines normalen Metalladduktes handelt. Es hatte deshalb keinen Sinn, Reaktionen der Lithium-Verbindung mit Bernsteinsäurederivaten zu versuchen.

B. Die Halogenierung ungesättigter Substanzen "in der Seitenkette".

Homologe des Benzols lassen sich bekanntlich durch Einwirkung von Halogenen in der Hitze in der Seitenkette halogenieren. Die Substitution homologer Aethylene an einem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoff-Atome unter Anwendung von Halogen erscheint von vornherein aussichtslos, da die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für das Halogen sicherlich überwiegen wird. Gleichwohl wird man damit rechnen dürfen, daß die Wasserstoffatome an einem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoff-Atome eine besondere Reaktionsfähigkeit besitzen, die nur deshalb im allgemeinen nicht in Erscheinung treten kann, weil die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung überwiegt. Daß diese Ansicht richtig ist, ergibt sich z.B. aus der Besonderheit der Reaktion vieler ungesättigter Substanzen gegen Selendioxyd, das nicht an der Doppelbindung, sondern am nächsten Kohlenstoff-

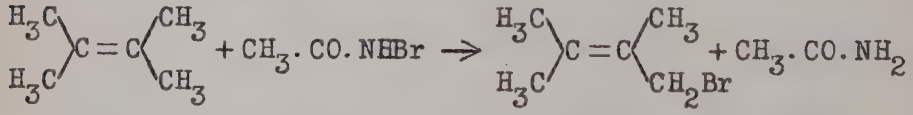
Atom angreift. Es ergibt sich weiter aus dem Verlauf der Autoxydation des Cyclohexens, die zu einem Peroxyd von folgender Formel (XIX.) führt:

XIX.



Für die Halogenierung sollten Substanzen in Frage kommen, die Halogen in leicht abgebbarer Form enthalten, und bei denen die Additionsfähigkeit an die Doppelbindung abgeschwächt ist.

Ältere Beobachtungen von A. W o h l [4] wiesen darauf hin, daß alle Substanzen mit Halogen am Stickstoff für die Verwirklichung der gewünschten Reaktion in Frage kommen. A. W o h l hat ausschließlich mit N-Bromacetamid gearbeitet und in einigen wenigen Fällen Substitution ungesättigter Substanzen in Nachbarschaft der Doppelbindung durchführen können. Z.B.:



Seine Ausbeuten waren aber stets sehr gering, auch sind seine Reaktionsprodukte meist so wenig charakterisiert worden, daß viele seiner Resultate zunächst zweifelhaft erscheinen mußten.

N-Brom-acetamid ist nur unbequem zugänglich; es ist zudem sehr zersetzlich. Daher haben K. Z i e g l e r und A. S p ä t h Versuche mit einem N-Bromid begonnen, das, leichter zugänglich, besser haltbar zu sein versprach als die von W o h l vornehmlich verwandte Substanz. Die Wahl der beiden Autoren fiel auf das N-Brom-phthalimid. Als ungesättigte Reaktionskomponente wurde zunächst ausschließlich Cyclohexen benutzt. Diese Substanz ist sehr leicht rein darzustellen. Sie bildet zudem noch den besonderen Vorteil,

---

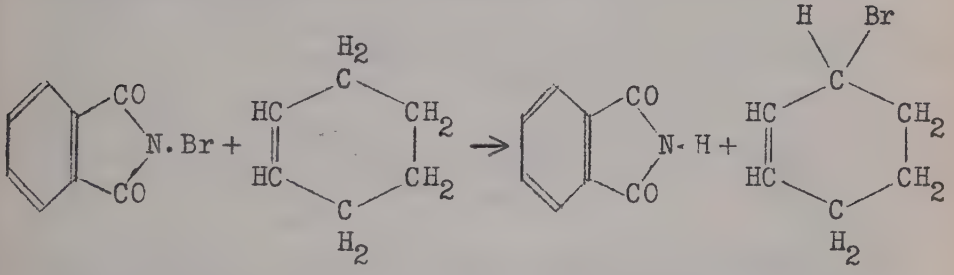
4) B.52, 51-63 (1919); u. B.54, 476-84 (1921).

daß nur ein einziges Monosubstitutionsprodukt möglich ist, während aus aliphatischen Aethylenen, sofern sie nicht ganz symmetrisch gebaut sind, zwei isomere Monosubstitutionsprodukte entstehen müssen, die, falls man etwa vom Oktylen-(2,3) ausgehen würde, folgende beiden Formeln (XX.) und (XXI.) haben können:

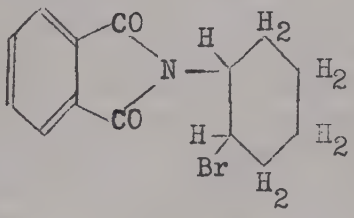
(XX.) $Br\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_3$

(XXI.) $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3$

Z i e g l e r und S p ä t h fanden nun tatsächlich heraus, daß beim Kochen von Cyklohexen mit N-Brom-phthalimid in bis zu 70 %iger Ausbeute 3-Brom-cyclohexen-(1) gebildet wird.



Die fehlenden 30% der Ausbeute entsprechen einem Additionsprodukt von N-Brom-phthalimid an Cyclohexen von der Formel (XXII.)



das sich nebenher bildet und in wohl kristallisierter Form gewonnen werden kann.

Das Verfahren hatte aber verschiedene Nachteile. Erstens war es notwendig, mit einem großen Überschuß an Cyclohexen zu arbeiten, da nur so ein glatter Reaktionsverlauf gewährleistet werden konnte. Zweitens bot auch die Darstellung des N-Brom-phthalimids noch mancherlei Unbequemlichkeiten.

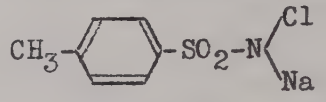
Daher habe ich zunächst einmal systematisch nach anderen Träger-Substanzen für das Halogen gesucht.

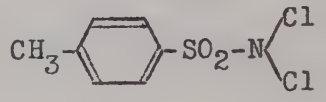
Da Chlorderivate durchweg leichter herzustellen

sind als die N-Bromide, so habe ich meine Überprüfung vornehmlich mit den chlorhaltigen Substanzen durchgeführt und im übrigen noch einige wenige vergleichende mit N-Bromiden angestellt.

Schwefelhaltige Substanzen.

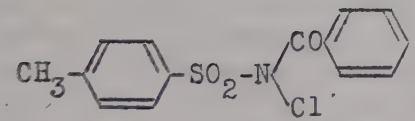
N-Halogen-Sulfamide, vor allen Dingen N-Chlorsulfamide, sind vielfach recht leicht zugänglich. Ich erinnere nur an das Natriumsalz des Toluolfonylchloramids, das "Chloramin T" (XXIII.) und an das "Dichloramin" oder Toluolsulfonsäuredichloramid (XXIV.).

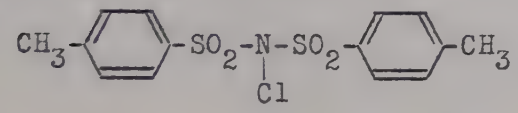
(XXIII.) 

(XXIV.) 

Das gewöhnliche "Chloramin" (Versuch 2) reagiert mit Cyclohexen nicht. Säuert man die Reaktionsmischung an, so treten allerlei Komplikationen ein, die das Reaktionsbild verwirren. Das "Dichloramin" reagiert sehr lebhaft unter spontaner Erwärmung mit Cyclohexen und anderen ungesättigten Substanzen. Unter den Reaktionsprodukten läßt sich aber das 3-Chlor-cyclohexen-(1) kaum nachweisen. In der Hauptsache finden sicherlich Additionsprozesse statt.

Diese Eigentümlichkeit der Abkömmlinge des Toluolsulfamids konnte möglicherweise mit dem geringen "Raumumfang" der den Stickstoff tragenden Gruppe zusammenhängen. Wenn man auch den Toluolsulforest zu den umfangreichen organischen Substituenten rechnen wird, so ist der Rest doch ziemlich lang und schmal, und seine Addition an Doppelbindungen dürfte in keiner Weise gehemmt sein. Daher habe ich zwei weitere, komplizierter gebaute Sulfimide hergestellt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft (Verss. 3 u. 4). Es handelt sich um N-Chlortoluolsulfonylbenzoylimid (XXV.) und N-Chlor-ditoluolsulfonylimid (XXVI.). Merkwürdigerweise hat aber die Vergrößerung des Restes keinen Einfluß auf das Resultat. Man erhält nur Ausbeuten

(XXV.) 

(XXVI.) 

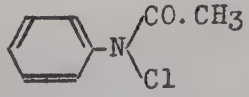
von etwa 20 % an Substitutionsprodukt. In der Hauptsache überwiegen offenbar auch hier Additionsprozesse. Es läßt sich generell sagen, daß N-Chlor-substituierte Sulfimide oder -amide für die von mir gewünschte Reaktion nicht gut brauchbar sind. Es wird sich dies auch noch aus einem weiter unten beschriebenen, ganz anderen Beispiel ergeben. Die Chlorderivate wurden zu diesen Versuchen aus den Imiden mit Hypochloriten und Säure gemacht. Die entsprechenden Bromide wären mit unterbromiger Säure vermutlich ähnlich leicht zugänglich. Das Arbeiten mit unterbromiger Säure ist aber wegen deren umständlicher Herstellung unbequem. Ich versuchte, Bromderivate durch Behandlung der Alkalisalze der Imide mit Brom in wässriger Lösung zu gewinnen. Dieses Verfahren, bei der Herstellung des N-Brom-phthalimids gut gangbar, versagt aber hier. Versucht man (Vers. 5), die Substanzen aus den trockenen Alkalimetallsalzen in Chloroform und Suspension mit Brom zu gewinnen, so findet überhaupt keine Reaktion statt. Offenbar sind die eben erwähnten Diacylamide zu starke Säuren, so daß sich ihre Alkalimetallsalze mit dem Brom nicht umzusetzen vermögen.

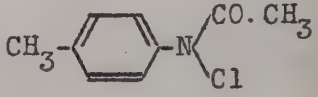
Daher wurde das Verhalten der Brom-diacylimide gegen Cyclohexen nicht geprüft. Nach später gewonnenen Erfahrungen dürften solche Versuche voraussichtlich auch nichts Neues bieten.

N-Chlor-acylanilide und Cyclohexen.

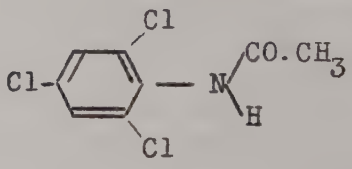
Einen umso besseren Erfolg konnte ich mit N-Chlor-acetaniliden erzielen. Auch diese Substanzen sind aus Acetaniliden mit angesäuerter Chlorkalklösung leicht erhältlich. Allerdings sind die Substan-

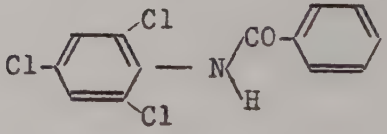
zen teilweise recht unbeständig. So ist es z.B. vollkommen unmöglich, mit N-Chlor-acetanilid (XXVII.) selbst und N-Chlor-acettoluidid (XXVIII.) eine Reaktion durchzuführen, da sich diese beiden Produkte mit beispielloser Leichtigkeit in kernchlorierte, stabilere Gebilde umlagern, Beobachtungen, die schon C h a t t a w a y [5] gemacht hat, und die ich nur bestätigen kann. (Vers. 6).

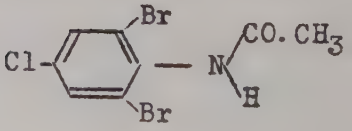
(XXVII.) 

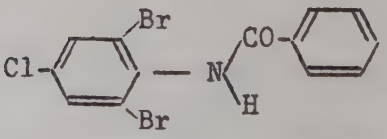
(XXVIII.) 

Um diese Unbeständigkeit zu eliminieren, habe ich dann vor allen Dingen mit dreifach substituierten N-Chlor-aniliden gearbeitet, bei denen solche Umlagerungen erschwert oder unmöglich sind. Es wurden verwandt (Verss. 9, 10, 11, 12) die N-Chlor-derivate von 2,4,6-trichloracetanilid (XXIX), 2,4,6-trichlorbenzanilid (XXX.), 2,6-dibrom-4-chlor-acetanilid (XXXI.) und 2,6-dibrom-4-chlor-benzanilid (XXXII.).

(XXIX.) 

(XXX.) 

(XXXI.) 

(XXXII.) 

---

5) J. Chem. Soc. London, 75, 1046-54 (1899).

Als ungesättigte Komponente verwandte ich stets der guten Vergleichbarkeit halber Cyclohexen, und zwar in größerem Überschuß in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Während der Umsetzung wurde unter Rückfluß gekocht.

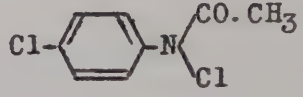
Die Ausbeute-Bestimmung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Wenn man vor allen Dingen wissen will, wieviel Halogen überhaupt substituierend in den ungesättigten Kohlenwasserstoff eingetreten ist, so wiegt man am besten die Menge des zurückgewonnenen, am Stickstoff chlorfreien Acylanilids. Diese Produkte sind in Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich und können daher am Schluß der Reaktion einfach abgesaugt werden. Auf diese Weise kommt man zu möglichen Ausbeuten von 80 - 90 % an Substitutionsprodukten. Die Mengen an isolierbarem 3-Chlor-cyclohexen-(1) sind kleiner, da das Chlorcyclohexen innerhalb eines Überschusses an Cyclohexen und innerhalb einer größeren Menge von Tetrachlorkohlenstoff entsteht. Da mit ziemlich kleinen Mengen gearbeitet wurde, so ging bei der Destillation durch die Kolonne relativ viel Substanz verloren. Kontrollversuche (Vers. 1), bei denen Chlorcyclohexen in bekannter Menge mit Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff unter den Bedingungen meiner Versuche gemischt und an der Kolonne getrennt wurden, zeigten, daß das vorhandene Chlorcyclohexen zu 78 % wieder isolierbar ist. Die Mengen an Chlorcyclohexen, die mit den oben angeführten vier Substanzen erhalten wurden, schwankten zwischen 56 und 72,2 %, Zahlen, die nach dem eben Gesagten um rund ein Viertel bis ein Drittel zu erhöhen sind. Die wahren Ausbeuten an gebildetem Chlorcyclohexen dürften somit zwischen 70 bis 75 und 90 % der Theorie liegen. Soweit diese Ausbeuten nicht genau mit den aus dem zurückgewonnenen Anilid berechenbaren übereinstimmen, ließ sich nachweisen, daß gewisse Mengen an Dichlorcyclohexen entstehen, und es hat den Anschein, als ob das Verhältnis der gebildeten Mengen Mono- und Dichlorcyclohexen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen stark von der Natur der verwandten, Halogen-abgebenden Substanz abhängig wäre, worauf ich weiter unten noch zurückkommen werde.

Diese Versuche sind, wie gesagt, mit dreifach (in o-, o'- und p-Stellung) Halogen-substituierten N-Chlor-acylaniliden durchgeführt worden. Dabei war

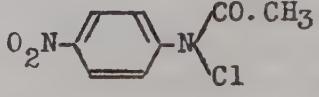
der Gesichtspunkt einer möglichst starken Erhöhung der Stabilität der N-Chlorverbindungen in der Hitze maßgebend. Ich vermutete außerdem, daß die beiden o-Substituenten auch die Substitutionsreaktion beeinflussen können. Die Wirksamkeit eines N-Halogenids in Richtung auf den von mir gewünschten Zweck hängt von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Substitution zu der der Addition ab. Es war denkbar, daß die Addition stärker auf "sterische Hinderung" durch o-Substituenten ansprach als die Substitution. Es schien dem Sinne dieser Überlegung zu entsprechen, daß von den oben angeführten vier Verbindungen das Benzoylderivat mit zwei ortho-ständigen Brom-Atomen die höchsten Ausbeuten an Substitutionsprodukt ergab.

Es zeigte sich dann aber, daß die o-Substituenten doch wohl ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sind, denn p-Monochlor- (XXXIII.) und p-Nitro-N-chlor-acetanilid (XXXIV.) geben gleichfalls (Verss. 7, 13) in recht glatter Weise Anlaß zu Substitutionsprozessen.

(XXXIII.)

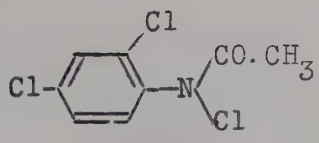


(XXXIV.)



Auch diese beiden Substanzen sind unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen völlig beständig, trotzdem sie wegen der Unbesetztheit der ortho-Stellen umlegerungsfähig sein sollten.

Bei diesen Versuchen zeigte sich nun eine merkwürdige und den bisherigen Erfahrungen über "sterische Hinderung" widersprechende Erscheinung. Die trisubstituierten N-Chloranilide benötigten unter bestimmten Bedingungen bis zur vollständigen Umsetzung höchstens etwa zehn Stunden; meist genügten fünf bis sechs Stunden. Die beiden Monosubstitutionsprodukte dagegen benötigten unter den gleichen Umständen eine wesentlich längere Zeit, nämlich etwa dreißig bis über vierzig Stunden. Das o, p-N-Trichloracetanilid (XXXV.) nimmt eine Mittelstellung ein, da es innerhalb von 24 Stunden zur vollständigen Umsetzung führt. (Vers. 8).

(XXXV.) 

Auch sonst bieten die Reaktionen zwischen N-chlorierten Acetaniliden und Cyclohexen ein keineswegs eintöniges Bild. Es wurde vor allem noch die sehr merkwürdige Beobachtung gemacht, daß der Verlauf der Substitutions-Reaktion von der Art der Kern-Substituenten abhängt. Sämtliche bisher beschriebenen Versuche habe ich stets mit fünf Molen Cyclohexen pro Mol N-Chlorid in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (750 ccm pro Mol N-Chlorid, Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs) ausgeführt. Der Überschuß an Cyclohexen ist nötig, um die Reaktion einigermaßen einheitlich in die Richtung der Monosubstitution zu drängen. Es entstehen aber nebenher stets kleine Mengen von Dichlorcyclohexen. Es zeigte sich nun, daß unter den eben geschilderten Bedingungen p-Nitro-N-chloracetanilid (XXXIV.) neben dem Monochlorcyclohexen auch erhebliche Mengen an Dichlorcyclohexen liefert. Es konnten z.B. in einem Versuch 94,4 % p-Nitro-acetanilid zurückerhalten werden, ein Zeichen dafür, daß das an Stickstoff gebundene Chlor praktisch vollständig zu Substitutionsprozessen verwandt worden war. Das Halogen fand sich zu 39,8 % in Form von Monochlorcyclohexen und zu 49 % in Form von Dichlorcyclohexen wieder.

Zum Vergleiche sei gesagt, daß im Parallelversuch mit p-N-dichloracetanilid (XXXIII.) 91,5 % p-Chloracetanilid und 70,5 % des Monochlorcyclohexens, aber praktisch kein Dichlorcyclohexen erhalten werden konnten.

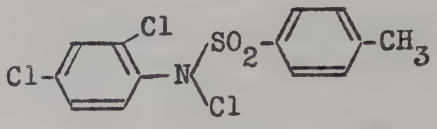
Das Verhältnis der Anteile an Mono- und Dichlorcyclohexen hängt ab von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen Cyclohexen einerseits und Monochlorcyclohexen andererseits auf das N-Halogenid einwirken. Gefühlsmäßig möchte man meinen, daß dieses Geschwindigkeitsverhältnis lediglich von der Natur des Cyclohexens bezw. Chlorcyclohexens, nicht aber vom N-Halogenid bestimmt wird. Man erkennt, daß dies offensichtlich keineswegs der Fall ist.

Die Möglichkeit, den Verlauf der Substitution

durch passende, Halogen liefernde Substanzen mehr in die Richtung der Mono- bezw. Disubstitution drängen zu können, ist natürlich wichtig und für die mit dem Kantharidin zusammenhängenden Probleme vermutlich bedeutungsvoll.

Bemerkenswert ist, daß auch in Verbindung mit aromatischen Resten das Toluolsulfamid in Form seiner N-Chlor-Verbindung im Rahmen der hier durchgeführten Versuche nicht gut brauchbar ist. Jedenfalls konnte mit o, p-N-trichlor-toluolsulfonylanilin (XXXVI.) nur eine etwa 50 %ige Umsetzung erzielt werden. (Vers. 14)

(XXXVI.)



Ich habe dann weiter geprüft (Verss. 20, 21), wie die Resultate ausfallen, wenn man den Überschuß an Cyclohexen vermindert. Erwartungsgemäß findet dann eine vermehrte Bildung von Dichlorcyclohexen statt. Gleichzeitig nehmen aber auch die notwendigen Reaktionszeiten ganz erheblich zu. Durch die zu große Reaktionsdauer werden Nebenprodukte gebildet, auch treten Verharzungen ein, so daß das Reaktionsbild insgesamt weniger erfreulich ist als bei größerem Überschuß an Cyclohexen. Derartige Versuche müßten später mit möglichst reaktionsfähigen Halogeniden wiederholt werden.

Ich habe auch einen Versuch mit überschüssigem N-Chlorid unternommen, der jedoch noch nicht zu klaren Resultaten führte.

N-Brom-acylanilide und Cyclohexen.

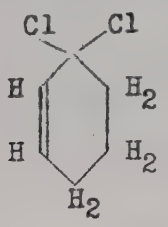
Wegen der Unbeständigkeit der unterbromigen Säure ist die Darstellung von N-Brom-acylaniliden auf einem der Darstellung der N-Chlorverbindungen analogen Wege sehr unbequem. N-Brom-phthalimid läßt sich leicht darstellen aus Phthalimid-kalium und Brom in indifferentem Medium. Phthalimid-kalium ist wegen der relativ stark saueren Natur des Phthalimids bekanntlich sehr leicht zugänglich. Eine ähnliche Darstel-

lung der N-Brom-acylanilide stößt auf die Unbequemlichkeit, daß Alkalimetallverbindungen der Acylcyanide nicht so leicht herstellbar sind, als die des Phthalimids. Aus diesen Gründen wurde die Einführung von Brom in Cyclohexen nicht so ausführlich studiert wie die von Chlor. Immerhin konnte das grundsätzlich wichtige Resultat erzielt werden (Verss. 15, 16), daß bei Verwendung der Bromverbindungen die Substitution des Cyclohexens durch Brom deutlich schlechter verläuft. Es entstehen mehr Harze, es entsteht wohl auch etwas mehr Di-brom-substitutionsprodukt, und die Menge des isolierten Monobromcyclohexens überstieg in keinem Falle 45 %. Auch die rückgewinnbaren Mengen an enthalogeniertem Acylanilid sind mit rund 70 % kleiner als in den Versuchen mit Chlor.

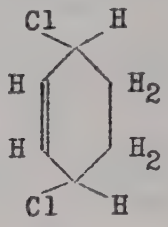
Verschiedene andere Beobachtungen.

Die eben geschilderten Versuche sind nach gewissen systematischen Gesichtspunkten durchgeführt worden. Es wurde nun außerdem noch eine ganze Reihe von Versuchen unternommen, die mehr tastenden Charakter haben und mit denen lediglich überprüft werden sollte, in welcher Richtung die weitere Entwicklung der Untersuchungen zu liegen habe. Eine Anzahl solcher Versuche betreffen das N-Chlor-phthalimid. Da, wie Z i e g l e r und S p ä t h gezeigt hatten, N-Brom-phthalimid in recht befriedigender Weise mit Cyclohexen zum Monobromcyclohexen führt, und da andererseits meine Versuche ergeben hatten, daß die Chlorierung glatter möglich ist, als die Bromierung, so konnte man erwarten, daß mit N-Chlor-phthalimid in besonders glatter Weise Substitutionen möglich sein müßten. Das N-Chlor-phthalimid bringt zudem noch die große Bequemlichkeit mit sich, äußerst leicht zugänglich zu sein. Meine mit der Substanz angestellten Versuche ergaben, daß diesen vorteilhaften Eigenschaften der Substanz leider der Nachteil einer großen Reaktionsträgheit des Halogens gegenübersteht. Wenn man in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Benzol N-Chlor-phthalimid mit dem fünffachen der Theorie an Cyclohexen kocht, so enthalten die Reaktionsmischungen auch nach weit mehr als 100 Stunden noch

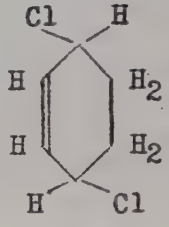
den Hauptteil ihres Halogens, und selbst wenn man die Mischungen im Bombenrohr einschließt (Vers. 22) und auf 100° C und darüber erhitzt, erfordern die Umsetzungen ganz erhebliche Zeiten. Bei derartig geänderten Versuchsbedingungen entstehen nun aber vornehmlich Substanzen, die zwei Chlor-Atome enthalten und die vermutlich Gemische von Isomeren der folgenden Formeln sind (XXXVII. - XXXIX.).



(XXXVII.)



(XXXVIII.)



(XXXIX.)

Wie weit diese vornehmlich doppelt stattfindenden Substitutionen etwa später für Zwecke der Kantharidin-Synthese ausgenutzt werden können, wird sich noch zu zeigen haben.

Die hohe thermische Beständigkeit des N-Chlorphthalimids im Verein mit seiner geringen Reaktionsfähigkeit hat mich zu Versuchen angeregt, die Substitution in der Gasphase auszuführen (Vers. 23). Es wurde hierbei der Dampf von Cyclohexen bei etwa 150°C in einer passenden Apparatur über das feste N-Chlorphthalimid herübergeleitet. Die Apparatur arbeitete im Kreislauf, und es wurde an einer Stelle für eine Scheidung des leicht flüchtigen Cyclohexens von den schwerer flüchtigen Reaktionsprodukten gesorgt. Die Versuche verliefen aber nicht eindeutig, da bei der hohen Versuchstemperatur offensichtlich Nebenreaktionen nicht zu vermeiden waren, die das Reaktionsbild trübten. Auch störte die merkliche Flüchtigkeit des N-Chlorphthalimids. Die Versuche müßten später auf eine noch wesentlich beständigere Substanz als das N-Chlor-phthalimid, etwa auf das Tetrachlor-N-chlorphthalimid übertragen werden.

Die Gründe, die dafür entscheidend waren, die Mehrzahl der bisher beschriebenen Versuche mit Cyclohexen auszuführen, sind weiter oben schon auseinandergesetzt worden. Um wenigstens grundsätzlich das

Verhalten einiger anderer, ungesättigter Substanzen zu klären, sind noch die folgenden Versuche angestellt worden.

1. Ich untersuchte (Vers. 24) die Möglichkeiten der Weiterchlorierung des Chlorcyclohexens unter den bisher stets angewandten Standard-Bedingungen. D.h. ich chlorierte das Chlorcyclohexen mit einem Unterschuß an N-Chlorid (XXXII.) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Das Ergebnis waren 70,3 % der Theorie eines Gemisches von Dichlorcyclohexenen (XXXVII. - XXXIX.).

2. Ich prüfte (Vers. 25) die Substituierbarkeit des Crotonsäureesters (XL.)

(XL.) $CH_3.CH = CH-COOR$

und fand, daß dieser vergleichsweise sehr träge reagiert. Wurde er normalerweise in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, so dauerte die Reaktion zu lange. Ich arbeitete daher in siedendem Crotonsäureester (Sp 120° C) mit dem N-Chlorid (XXXII.) als Halogen abgebender Substanz und konnte nach 8 Stunden ein Verschwinden aktiven Halogens feststellen. Die Aufarbeitung ergab, daß sich etwa 50 - 70 % eines Chlor-substituierten Produktes gebildet hatten.

3. Auch das Oktylen wurde in den Kreis der Untersuchungen gezogen. (Verss. 26, 27). Es ließ sich zeigen, daß Substitution eintritt, wenn auch hier das Reaktionsbild wegen der Möglichkeit der Bildung von Isomeren (XX. u. XXI.) nicht sehr klar ist.

4. Ich habe ferner erhebliche Mühe auf die Chlorierung des Allylchlorids ($CH_2=CH-CH_2Cl$) verwandt (Vers. 28), die zum 3,3-dichlor-propen-(1) ($CH_2=CH-CHCl_2$) führen sollte. Für diese in der Literatur beschriebene Substanz ist es allerdings bekannt, daß sie sich ziemlich leicht in 1,3-dichlor-propen-(1) ($CHCl=CH-CH_2Cl$) umlagert. Diese Halogenierung ist recht subtil. Beim Siedepunkt des Allylchlorids (45,5° C) ist sie noch nicht mit hinreichender Geschwindigkeit möglich. Man muß in zugeschmolzenen Röhren bei 100° C arbeiten. In einzelnen Fällen war das aktive Halogen nach 20 Stunden noch nicht verschwunden. Bei fortgesetztem Erhitzen färbten sich dann die Ansätze braun und enthielten außer überschüssigem Allylchlorid im wesentlichen nur noch Harze. Bei aufmerksamer Beobachtung des Versuchsansatzes läßt sich dies vermeiden. Man kann den Punkt

ganz gut abpassen, bei dem das Halogen verschwunden und gleichwohl noch keine nennenswerte Verharzung eingetreten ist. Die Aufarbeitung ergab dann aber ein kompliziertes Gemisch verschieden hoch halogenierter Substanzen, so daß hier von einer glatten Substituierbarkeit des Allylchlorids durch Chlor nicht die Rede sein kann.

5. Schließlich studierte ich noch das Verhalten des Phenylpropylens (Verss. 29, 30, 31, 32). Es sollte zum Cinnamylchlorid

führen und tatsächlich bildet sich diese Verbindung auch. Ich konnte sie in Substanz fassen und dann weiterhin in Form ihres Dibrom-Additionsproduktes vom Schmelzpunkt 104 - 105° C identifizieren. Die Ausbeuten waren allerdings nicht gut. Die glatte Substituierbarkeit des Cyclohexens ist jedenfalls bei keiner anderen Substanz wieder erreicht worden.

Abschließend läßt sich sagen, daß gerade cyclische Aethylene von allen ungesättigten Substanzen am leichtesten "neben" der Doppelbindung durch Halogen substituiert werden. Die Substitutionen sind hier mit verschiedenen Hilfssubstanzen möglich und verlaufen recht glatt. Mit Hinblick auf den ursprünglichen Ausgangspunkt meiner Arbeit erscheint das als ein nicht unwesentliches Ergebnis.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Versuche zu A I.

Man versetzte 1/50 Mol (4,88 g) 1-Methyl-3,6-diketohexahydrophthalsäureester in einem Bombenrohr unter Stickstoff mit 9,5 ccm einer 2n-Natriummethylatlösung in Methanol (= 5 % Unterschuß) und mit 100 ccm über Natrium getrockneten Toluols. Zu diesem Ansatz gab man 3,14 g Jodmethyl (= 1/50 Mol + 10% Überschuß) und schmolz das Rohr zu. Da man nach mehrtägigem Schütteln auf der Maschine noch keine Reaktion beobachten konnte, schüttelte man einen gleichen Ansatz 24 Stunden lang bei 100° C auf der Maschine. Nach dieser Zeit schien die Reaktion zu Ende zu sein. Der Inhalt des Rohres wurde daher nach Erkalten in Wasser gegossen und angesäuert. Dabei blieb die wäßrige Schicht fast klar, ein Zeichen dafür, daß die Reaktion zu Ende gegangen war. Man trennte von der wäßrigen Schicht ab und dampfte das Toluol nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Wasserstrahl-Vakuum bei schließlich 100° Außentemperatur ab. Dabei blieb als Rückstand ein hellgelbes Oel im Gewicht von 2,2 g.

Während das Ausgangsprodukt eine Lösung von Ferrichlorid intensiv rot färbt, war dies bei dem erhaltenen Produkt nur äußerst schwach der Fall.

Daraufhin schüttelte man einen entsprechenden Ansatz von 1/25 Mol in derselben Weise 16 Stunden lang bei 100° C und goß ihn nach dem Erkalten in 200 ccm Wasser, die zwecks Prüfung auf Beendigung der Reaktion nach dem Abtrennen von der Toluolschicht auf ihre Alkalität untersucht wurden. Sie waren 0,05 normal, enthielten also 0,01 Mol Ausgangsprodukt. Das bedeutet, daß der Ansatz nur zu 75 % durchreagiert hat. Daher wurde die Toluol-Schicht, um etwa auch darin noch enthaltenes Ausgangsprodukt zu entfernen, zweimal mit 2n-Natronlauge und zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, ehe man das Toluol verdampfte. Als Rückstand hinterließ das Toluol dann 2,1 g eines gelben Oels, die mit den oben erhaltenen 2,2 g vereinigt und destilliert wurden. Sie gingen über zwischen

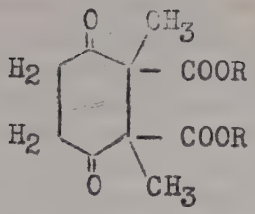
120 - 130° C/0,3 mm. Man fing zwei Fraktionen auf, und zwar die erste zwischen 120-125°, die zweite zwischen 125-130°. Beide wurden auf ihren Methoxyl-Gehalt untersucht. Die erste ergab 27,3 %, die zweite 29,79% Methoxyl. Diese Werte liegen über dem des gewünschten Körpers (24,4 %), aber auch über dem des Ausgangsmaterials (25,6 %). Möglicherweise lagen Gemische von etwa gleichen Mengen Di-C-methylierter und C-O-dimethylierter Substanz (36,7 %) vor.

Ein weiterer gleicher Ansatz von 1/25 Mol hatte nach 60 stündigem Schütteln bei 100° C zu 90 % durchreagiert (das zugeführte Wasser enthielt nur noch 1/250 Mol NaOH). Als öligen Rückstand erhielt man diesmal 6,3 g, die bei 0,3 mm recht konstant zwischen 120-122° übergingen. Sie enthielten 27,49 % Methoxyl und entsprechen somit auch etwa den oben erhaltenen Produkten.

Daraufhin wurde ein Ansatz von 1/50 Mol nach dem Versetzen mit Natriumalkoholat durch Evakuieren und gelindes Erwärmen mit warmem Wasser von Methanol befreit, mit einigen ccm Di-n-butyläther versetzt und nochmals zur vollständigen Trockne evakuiert. Am Schluß bei 100° C, immer unter Stickstoff. Erst dann wurde mit 50 ccm Di-n-butyläther und 3,1 g Jodmethyl versetzt und nach Zugabe einiger Glasperlen zugeschmolzen. Nach 72-stündigem Schütteln bei 100° war die Reaktion offenbar noch nicht zu Ende. Ein gleicher Ansatz wurde daher 100 Stunden bei 185° geschüttelt. Er wurde wie üblich aufgearbeitet. Der Dibutyläther ging bei 12 mm Druck zwischen 34-36° weg. (Später wurde er nochmals an der Widmerspirale destilliert, um evtl. mitgerissene höher siedende Anteile zu erhalten. Er erwies sich aber als rein.) Der Rückstand wurde bei 0,2 mm destilliert. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen; eine bis 77° (0,4 g), die zweite von 77-81° (0,9 g). Die zweite enthielt 20,58% Methoxyl, also weniger als der gewünschte Körper. Sie wurde nach mehrmaliger Destillation zur C-H-Bestimmung gebracht.

5,342 mg Subst.: 11,900 mg H_2O, 3,820 mg CO_2;
gef. 60,7 % C, 7,94 % H_2.

Für



berechnen sich
56,3 % C, 6,25 % H_2.

Es ist also offensichtlich Zersetzung unter Verlust von Carboxyl eingetreten.

Versuche zu A II.

Man löste 8 g Aethylencyanid (0,1 Mol) in 70 ccm absolut trockenem Benzol, drückte 14 g Zinkwolle (0,21 Atom) in die Lösung, die sich in einem Rundkolben von 500 ccm Fassungsvermögen befand, und fügte 40 g (0,22 Mol) α-Brompropionester zu. Man setzte einen Rückflußkühler auf und brachte durch gelindes Erwärmen die Reaktion in Gang, die bald stürmisch wurde und durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt werden mußte. Nach ihrem Abflauen erhitzte man noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Anschließend goß man in verdünnte Schwefelsäure, wobei drei Schichten auftraten, deren unterste nach Zufügen von mehr Säure verschwand. Die Benzolschicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt und nach dem Abdampfen des Benzols der Destillation bei 12 mm Druck unterworfen. Dabei stieg die Temperatur rasch und stetig bis 170°C. Von 170 bis 175° nur noch langsam. Ende der Destillation bei 185°. Man erhielt so ein braunes Öl; die höheren Anteile waren sehr viskos.

Die wäßrige Schicht wurde fünfmal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, 10 Minuten lang zur Zerstörung eines etwa noch vorhandenen Ketimids auf 60° erwärmt und wieder fünfmal ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätheranteile hinterließen aber nach dem Verdampfen des Äthers nur sehr wenig Rückstand.

Unverbrauchtes Zink nahezu 3 g (= 0,04 Atome von 0,21 Atom).

Zwei entsprechende Ansätze von der doppelten Größe wurden ebenso aufgearbeitet wie oben angegeben. Ihre vereinigten Rückstände aus den Benzolschichten lieferten ein Destillat vom Siedepunkt 171-177°/12 mm,

das nach Stehen über Nacht zu einem Kristallbrei erstarrte. Man drückte ihn auf Ton und kristallisierte aus warmem Aether + Ligroin um. Auf diese Weise erhielt man 1,5 g eines blaßgelben Produktes vom Schmelzpunkt 65-75°. Man löste es in sehr wenig heißem Methanol und fällte mit Wasser. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Vorgangs erhielt man Kristalle mit konstantem Schmelzpunkt (77° C). Sie besaßen 7,7 % Stickstoff. Dasselbe Produkt erhielt man in geringer Menge durch Ausäthern der vereinigten wäßrigen Schichten.

In einem weiteren Ansatz von der dreifachen Größe wurde die wäßrige Schicht nach dem Abtrennen der benzolischen im Schacherl ausgeäthert. Das Ausäthern ging aber sehr langsam vonstatten. Das nach einigen Tagen erhaltene Öl wurde mit dem aus der Benzolschicht gemeinsam bei 12 mm Druck destilliert. Man fing drei Fraktionen auf; eine bis 90°, die zweite bis 160° und die dritte bis 180°. Die dritte zeigte nach 24 Stunden Kristallkeime, schließlich wurde alles fest und durch Abpressen auf Ton farblos. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Wasser erhielt man dasselbe Produkt wie oben vom Schmelzpunkt 77° C.

Durch langes Ausschacherln erhielt man schließlich aus der wäßrigen Schicht insgesamt 8-10 g eines mit fortschreitender Extraktion immer zäher werdenden Öls, dessen letzte Anteile daher nicht mehr bei der Destillation mitverwandt wurden. Sie erwiesen sich sogar im Vakuum der Quecksilberpumpe als undestillierbar.

Versuche zu A 3.

1.) Addition von Lithium an Phthalsäureester.

In fünf Stickstoffröhren versetzte man jeweils 0,02 Mol von

Phthalsäure-diaethylester (4,5 g)
" dipropylester (5,0 g)
" di-n-butylester (5,6 g)
" di-isobutylester (5,6 g)
" di-isoamylester (6,1 g)

mit 100 ccm absolutem Aether und 2 g Lithium-Schnitzeln, schmolz ein und schüttelte auf der Maschine.

Nach einiger Zeit bildeten sich gelbe bis braune Suspensionen. Nach 14 Tagen entnahm man den Röhren je 10 ccm der Suspensionen, schmolz sie wieder unter Stickstoff zu und schüttelte weiter. Die Proben wurden in Wasser gegossen und mit n/10 Salzsäure titriert. Dabei verbrauchten die einzelnen Proben folgende Mengen Säure:

Aethylester	38 ccm = 0,38	normal
Propylester	40,2ccm = 0,40	"
n-Butylester	46 ccm = 0,46	"
iso-Butylester	60 ccm = 0,6	"
iso-Amylester	52 ccm = 0,52	"

Einer Aufnahme von 2 Atomen Lithium pro Molekül Ester hätte bei obigen Konzentrationen eine Normalität von 0,4 entsprochen.

Nach weiteren 12 Tagen war noch mehr Lithium in die Suspensionen gegangen, und zwar verbrauchten die gleich großen Proben jetzt:

Aethylester	55 ccm
Propylester	46 ccm
n-Butylester	51 ccm
iso-Butylester	85 ccm
iso-Amylester	70 ccm

Der am besten aussehende Ansatz mit Di-n-butylester wurde mit Jodmethyl umgesetzt. Er enthielt nach der Entnahme der 20 ccm (zur Titration) noch 0,016 Mol (4,5 g) Ester. Dazu fügte man die doppelte Menge der Theorie an Jodmethyl, nämlich 0,064 Mol (9,2 g) und ließ 24 Stunden lang unter Stickstoff stehen. Nach dieser Zeit goß man den Ansatz in Wasser und extrahierte mit Aether. Der Aether wurde nach dem Trocknen abgedampft, und der Rückstand zur Vakuum-Destillation in ein Claisenkölbchen gegossen. Nach Verschwinden der letzten Teile Aether verharzte aber der Rückstand und war nicht destillierbar.

2.) Di-Lithium-naphthalin und Phthalsäureester.

Läßt man zu 500 ccm einer 0,17 molaren Di-Lithium-naphthalin Suspension in Aether, die demnach 0,34 normal an organisch gebundenem Lithium ist, tropfenweise 0,085 Mole (16,5 g) Phthalsäuredimethylester, die in Aether zu 80 ccm gelöst sind, fließen, so gerät die Lösung ins Sieden. Sie wird schließlich

in Wasser gegossen, dieses mehrmals ausgeäthert, und der Aether nach dem Trocknen verdampft. Im Vakuum destilliert dann bei 93°/12 mm Naphthalin über. Man identifiziert es durch den Schmelzpunkt (80°). Bei 0,1 mm und 90° folgt der unveränderte Phthalester. Rückstand wenig undestillierbares, höher molekulares Harz.

Die alkalisch-wäßrige Lösung gibt beim Ansäuern einen Niederschlag von 4 g mit dem Schmelzpunkt 179-180°, der nicht weiter untersucht wird.

Versuche zu A 4.

Man gab in einer mit Stickstoff gefüllten Röhre zu 100 ccm absolutem Aether 0,05 Mol (8,6 g) Dimethylmaleinsaures Dimethyl und 0,3 Atome (2,1 g = 3facher Überschuß) Lithium. Die zugeschmolzene Röhre wurde auf der Maschine geschüttelt. Nach 15 Stunden hatte sich die Lösung schwach rosa gefärbt. Man entnahm ihr eine Probe, deren Prüfung auf Alkalität negativ ausfiel. Ein geringer grauer Niederschlag vermehrte sich nach vier Tagen deutlich, ohne daß die Farbe der Lösung dunkler wurde. Man entnahm jetzt der Suspension zwei Proben von je 2 ccm, die 0,35 bezw. 0,41 ccm normale Schwefelsäure verbrauchten. Die Suspension war also nahezu 0,2 normal. Wären 2 Atome Lithium ins Molekül gegangen, so müßte die Suspension einfach normal gewesen sein. Nach 30 Tagen stieg die Normalität auf 0,5 an. Man goß die Suspension in Wasser (I.) und trennte die Aether-Schicht ab. Sie hinterließ nach dem Verdampfen des Aethers 3,5 g eines leicht viskosen hellgelben Öls, die im Hochvakuum (etwa 0,2 mm) zwischen 70-155° und 155-233° in ungefähr gleich großen Anteilen übergingen. Der niedere Anteil wurde durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (2,5 g in 20 ccm) verseift, der Alkohol verdampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern entstand ein Niederschlag, der sich auf Grund eines Mischschmelzpunktes als Dimethylmaleinsäureanhydrid erwies. Vermittels Ausäthern der angesäuerten Schicht erhielt man ebenfalls noch einen Anteil Dimethylmaleinsäureanhydrid.

Aus der angesäuerten wäßrigen Schicht (I.) er-

hielt man durch Ausäthern auch noch einen Anteil eines hochviskosen, undestillierbaren Öls.

Versuche zu Teil B.

Allgemeines.

Die Chlorierung der ungesättigten Substanzen wurde, falls unter den einzelnen Versuchen nicht anders erwähnt, unter folgenden Normal-Bedingungen durchgeführt: Die Versuchsansätze wurden in einem Rundkolben am Rückflußkühler im Wasser- oder Ölbad zum Sieden erhitzt. Der Kühler war oben mit einem abwärts gebogenen Chlorcalciumrohr versehen. Während des Versuchs wurden häufig kleine Proben vermittels angesäuerter Jodkalium-Stärkelösung auf aktives Halogen geprüft. Fiel diese Reaktion negativ aus, so wurde erkalten gelassen und von dem ausgeschiedenen Kristallisat abgesaugt. Die Kristallisate ließen sich anhand ihrer Schmelzpunkte als die jetzt am Stickstoff halogenfreien Halogenüberträger identifizieren. Betrug ihre Menge über 70 % der theoretischen, so engte man das gesamte Filtrat an der Widmerspirale ein, bis ein in die siedende Flüssigkeit eintauchendes Thermometer durch wesentliches Steigen ein weitgehendes Verschwinden des Lösungsmittels bezw. der überschüssigen, ungesättigten Verbindung anzeigte. Der Rückstand ließ sich darauf - meist unter vermindertem Druck - in einem hochangesetzten Claisenkolben, in dessen einem Schenkel sich zur besseren Trennung Raschigringe befanden, von den letzten Spuren niedriger siedender Anteile befreien. Anschließend wurden die eigentlichen Reaktionsprodukte im Vakuum destilliert. Im Destillationskolben verblieben die hochviskosen, undestillierbaren Additionsprodukte von Halogenüberträger und ungesättigter Substanz als Rückstand.

Betrug die Menge der abgesaugten enthalogenierten Hilfssubstanzen weniger als 70 Prozent, so destillierte man zunächst (nach dem Abdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels und überschüssiger ungesättigter Substanz) im Vakuum aus dem siedenden Wasserbade

(zum Schluß Ölbad und etwa 130°) alles Flüchtige in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage ab und zerlegte dann erst dieses Destillat wie oben angegeben.

Der Reinheitsgrad der Halogenüberträger wurde durch Schütteln mit angesäuerter Jodkalium-Lösung bei Gegenwart von etwas Tetrachlorkohlenstoff mit anschließender Titration mit Thiosulfat kontrolliert.

Um ein sicheres Urteil über die wahren Ausbeuten an Substitutionsprodukten wenigstens für das häufig verwandte Cyclohexen zu erhalten, wurde zunächst geprüft, wie vollständig sich Chlorcyclohexen, Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff unter den von mir gewählten Bedingungen trennen lassen.

1.

Trennbarkeit von Cyclohexen, 1-Chlorcyclohexen(2) und Tetrachlorkohlenstoff.

10 g Chlorcyclohexen, 44 g Cyclohexen und 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden in der gewöhnlichen Weise im Ölbad von 107° an der Widmerspirale destilliert. Dabei gingen Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff gemeinsam bei 78,5° über. Wenn die Destillationsgeschwindigkeit schließlich nachließ, steigerte man die Ölbadtemperatur langsam, bis ein in die siedende Flüssigkeit tauchendes Thermometer 125° anzeigte. Man ließ den Rückstand (13,5 g) erkalten und goß dann in den auch für die anderen Ansätze verwendeten Claisenkolben mit hochangesetztem Destillierrohr und Raschigringen über. Auf diese Weise erhielt man wieder 7,8 g (= 78 %) des angewandten Chlorcyclohexens zurück (siehe S. 21 im allgemeinen Teil).

2.

Toluolsulfonylchloramid und -dichloramid.

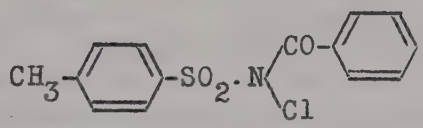
0,05 Mol "Chloramin T" in 60 ccm Cyclohexen geben nach 24-stündigem Stehen und anschließendem längeren Erwärmen ihr aktives Chlor nicht ab. Das Ansäuern des Chloramins führt nicht zu Monochloramid, sondern zu einem Gemisch von Dichloramin und halogen-

freiem Amid, wie auf Grund der Schmelzpunkte festgestellt wurde.

0,05 Mol (12 g) Dichloramin reagieren mit 0,5 Mol (41 g) Cyclohexen unter spontaner Erwärmung, aber erst nach fünfstündigem Sieden zu Ende. Man erhält 34 % (3,5 g) freies Amid und 3,2 g eines Gemisches von Mono- und Dichlorcyclohexen, dessen spez. Gewicht 1,1 beträgt (reines Monochlorcyclohexen weist nur ein solches von 1,03 auf). Als Rückstand verbleiben 8 g eines zähen, braunen Öls.

3.

N-Chlor-[N-benzoyl]-p-Toluolsulfonylimid.



Das in der Überschrift genannte N-Chlorderivat war noch nicht bekannt. Man kann zu ihm auf folgende Weise gelangen: 13,7 g (0,05 Mol) N-Benzoyl-toluolsulfamid, feinst pulverisiert, teigt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Fassungsvermögen mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff an, überschichtet mit 30 ccm Wasser und stellt in Eis. Nach einigen Minuten versetzt man mit einigen Körnchen Eis, von dem man auch später während der Reaktion noch etwas zugibt. Man löst 3 g Eisessig in Wasser zu 20 ccm Gesamtvolumen und nimmt 60 ccm 1,8 n-Perchloronlösung[6] (= 20 % Überschuß), von denen man abwechselnd, mit Perchloron beginnend, stets etwa 10 % zugibt, und schüttelt jeweils einige Zeit durch. Schließlich fügt man nochmals 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu, damit alles in Lösung geht, trennt im Scheidetrichter vom Wasser ab und entfernt den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum aus einem Wasserbad von 40-50°. Rückstand 11 g Öl. Durch Verreiben mit Petroläther wird der Rückstand kristallin. Er wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.
F.P. 59-63°.
0,3686; 0,4454 g Subst.: 28,2; 34,4 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

---

6) Erhalten durch Auflösen von 100 g Perchloron in 1000 ccm Wasser und Filtrieren.

$C_{14}H_{12}O_3NS.Cl$ Ber. 11,48 %
Gef. 13,58 %; 13,7 % Cl.

Zur Titration gelangte ein Präparat, das einen etwas schlechteren Schmelzpunkt hatte als oben angegeben. Es enthielt offensichtlich etwas Toluolsulfodichloramin, durch Zersetzung bei der Chlorierung entstanden (das Chloramin enthält 29,6 % akt. Chlor).

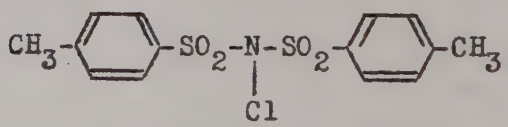
0,1 Mol (30,9 g) des oben beschriebenen Chlorids löst man in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff und läßt 0,5 Mol (41 g) Cyclohexen aus einem Tropftrichter unter Rühren und Kühlung zutropfen, so daß die Temperatur nie über 20° C steigt. Anschließend erhitzt man noch 20 Minuten zum Sieden. Man erhält:

11,5 g Imid (= 41 %)
2,4 g Chlorcyclohexen Sp. 62-72°/35 mm
(= 20,6 %) (Hauptmenge 66-68°)
15-16 g Rückstand (hellgelbes zähes Öl).

Nach mehreren Monaten scheiden sich aus dem Rückstand Kristalle ab, die sich nach Umkristallisieren aus Benzol und anschließend aus Eisessig auch noch als Imid (Mischschmelzpunkt) identifizieren lassen (3 g).

4.

N-Chlor-di-[p-toluolsulfonyl]-imid.



Die in dieser Überschrift genannte Substanz war wie die unter (3.) hergestellte noch nicht bekannt. Um sie zu erhalten, ging ich folgenden Weg:

Das als Ausgangsmaterial verwendete Di[p-toluolsulfonyl]imid ist nach Frdl. VI.1049 nur in wenig reiner Form und in schlechter Ausbeute zugänglich. Ein vollkommen weißes und reines Produkt bekommt man auf folgende Weise: Man bringt ein Gemisch von 0,5 Mol (96 g) p-Toluolsulfamidnatrium und 0,52 Mol (100 g) p-Toluolsulfochlorid in 500 ccm technischem o-Dichlorbenzol neun Stunden lang in ein Ölbad von 200° C. Nach dem Erkalten behandelt man mit verd. Sodalösung und fügt soviel Petroläther zu, daß zwei klare Schichten entstehen. Die Soda-Schicht gibt beim Verdünnen mit Wasser einen geringen, farbigen Nieder-

schlag. Man verdünnt sie deshalb auf das Vierfache, schüttelt mit Tierkohle, gießt durch ein Faltenfilter und säuert an. 69 g Rohprodukt. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt es scharf bei 168,5° C.

0,1 Mol (36 g) Di-p-toluolsulfamid teigte man mit 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff an, überschichtete mit 60 ccm Wasser und stellte in Eis. 10 ccm Eisessig verdünnte man auf 70 ccm. Diese und 170 ccm 1,8 n-Perchloronlösung stellte man bereit. Von beiden wurden, mit Perchloron beginnend, abwechselnd je 10 % zu der mit Eisstückchen versetzten Imid-Suspension gegeben und jeweils gut durchgeschüttelt. Die Suspension wurde stark grobkörnig. Das gebildete Chlorid ist im Tetrachlorkohlenstoff schlecht löslich. Man saugte daher ab und trocknete. 28 g (= 78 %). F.P. 100-102°.

$C_{14}H_{14}S_2O_4NCl$ Ber. 9,88 % akt. Cl
Gef. 9,66 %; 9,54 % akt. Cl

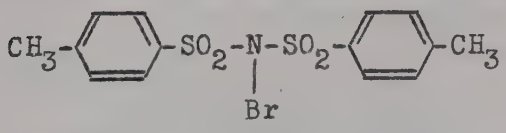
Das entsprach einem Reinheitsgrad von 98,0 %; 96,7 %.

N-Chlorid reagiert in Tetrachlorkohlenstoff mit Cyclohexen schon in der Kälte nach kurzem Stehen zu Ende. Man suspendierte daher 0,05 Mol (18 g) Imid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff und ließ langsam in 0,25 Mol (20,5 g) Cyclohexen, die sich in einem gekühlten Filterstutzen befanden, einfließen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man:

8 g Imid (49 %)
1,5 g Chlorcyclohexen Sp. 65-67°/40 mm
10 g Rückstand.

5.

Versuch zur Darstellung von
N-Brom-di[p-toluolsulfonyl]-imid.

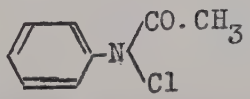


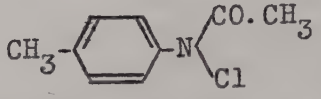
Löst man Di-p-toluolsulfamid in wenig verd. Sodalösung und versetzt mit konz. Kochsalzlösung, so fällt das Natriumsalz des Imids sofort aus und die ganze Masse erstarrt zu einem Brei. Man saugt ab, wäscht mit sehr wenig Wasser aus und trocknet auf dem Wasserbad.

Ein Teil des pulv. Natriumsalzes wird in Chloroform suspendiert und mit einer verd. Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Es findet kein Umsatz statt.

6.

Darstellung von N-Chlor-acetanilid und -acettoluidid.

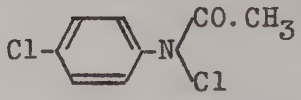




Die N-Chloride von Acetanilid und Acettoluidid werden unter Einhaltung der Vorschrift von C h a t t a w a y [7] dargestellt. Trotzdem es manchmal gelingt, sie bei möglichst tiefer Temperatur aus Petroläther umzukristallisieren, lagern sie sich doch später beim Erwärmen spontan unter starker Wärmeentwicklung in die kernhalogenierten Substanzen um. Sie sind deshalb für die Zwecke meiner Arbeit unbrauchbar.

7.

Darstellung von p-N-dichloracetanilid.



Die Darstellung des p-N-dichloracetanilids gelingt nach der Vorschrift von C h a t t a w a y [8] in wäßriger Suspension vermittels mit Kaliumbikarbonat versetzter Perchloronlösung mit 94,5 % Ausbeute. Zum Umkristallisieren von 40 g benötigt man etwa 600 ccm mittleren Petroläther. Bei Verwendung von hochsiedendem Petroläther kann man mit weniger auskommen.
0,1237 g; 0,1185 g Substanz: 11,65 ccm; 11,28 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

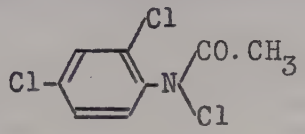
$C_8H_7ONCl.Cl$ Ber. 17,4 % akt. Cl
Gef. 16,72 %; 16,89 % akt. Cl.
Reinheitsgrad 96,2 %; 97 %.

---

7) Soc. 1900. 77, 791 u. Soc. 1901. 79, 278.
8) Soc. 1899. 75, 1051.

8.

Darstellung von N-2,4-trichloracetanilid.



Das oben unter (7.) beschriebene N-4-dichloracetanilid stellt das Ausgangsprodukt dar zur Herstellung des 2,4-dichloracetanilids. Man wandelt es in dieses um nach C h a t t a w a y [9] durch Schmelzen unter Wasser. Für 150 g verwendet man 300 ccm Wasser und erhitzt in großem offenem Gefäß, da die Reaktion recht stürmisch wird. Die Substanz schmilzt zuerst, und nach einigen Minuten Siedens setzt die Reaktion ein unter Gelbfärbung des Präparats. Rohprodukt 143 g. Aus Aethanol rein weiß 103,5 g, F.P. 143°.

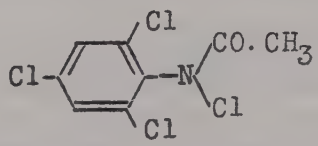
Die Chlorierung dieser Substanz geschieht genau nach Ch. in Eisessig. Man erhält ein Öl, das mit der gleichen Menge Chloroform versetzt, nach Zufügen von Petroläther kristallisiert.

0,1225 g; 0,2341 g Substanz: 10,20 ccm; 19,55 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_6ONCl_2 \cdot Cl$ Ber. 14,88 % akt. Cl.
Gef. 14,79 %; 14,82 % akt. Cl.
Reinheitsgrad 99,5 %; 99,5 %.

9.

Darstellung von N-2,4,6-tetrachloracetanilid.



Das 2,4,6-Trichloracetanilid erhält man nach Gaz. chim. it. 38.II.24 aus p-Chloracetanilid und Königswasser. Das durch Zerdrücken auf der Nutsche und gutes Auswaschen von Säure befreite und getrocknete Präparat kommt aus Aethanol beim ersten Mal rein heraus. F.P. 204°. Man muß aber die Substanz mit dem Alkohol am Rückflußkühler einige Zeit zum Sieden er-

---

9) Soc. 1899. 75, 1051.

hitzen, wenn man nicht zuviel Alkohol verwenden und dadurch einen größeren Verlust erleiden will.

Die Chlorierung führt man durch, indem man sich genau an C h a t t a w a y [10] hält, in Eisessiglösung mit Perchloron. Die Ausbeute wird besser, wenn man das Perchloron vorher auf das Doppelte verdünnt. Es erscheint zuerst ein Öl, das nach einigem Stehen erstarrt.

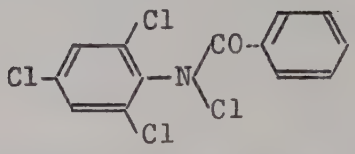
0,2010 g; 0,1595 g Substanz: 14,2 ccm; 10,9 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_5ONCl_3.Cl$ Ber. 13,0 % Cl
Gef. 12,55 %; 12,12 % Cl

Reinheitsgrad 96,7 %.

10.

N-2,4,6-tetrachlorbenzanilid.



0,1 Mol (23,8 g) 2,4,6-Trichloracetanilid werden zur Verseifung mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 100-110° erwärmt, in 500 ccm Wasser gegossen und abgesaugt. Nach dem Destillieren im Säbelclaisen (128°/12 mm) ist das Trichloranilin rein. F.P. 75-77°. Ausbeute an dest. Produkt 87,5 %.

Das Trichloranilin führt man in den Benzoylkörper über nach C h a t t a w a y [11] und kristallisiert aus Aethanol um. Man erhält 72,5 % an umkrist. Produkt von F.P. 168-171°.

Man chloriert diese Substanz wie bei C h a t t a w a y loc.cit. angegeben, indem man für 0,1 Mol 300 ccm Eisessig verwendet. Bei konzentrierterem Arbeiten kommt das Chlorid als unreines Öl, während sie auf die andere Weise sofort kristallin erscheint.

0,3384 g; 0,2578 g Substanz: 20,08 ccm; 15,26 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$C_{13}H_7ONCl_3.Cl$ Ber. 10,6 % akt. Cl
Gef. 10,52 %; 10,5 % akt. Cl.

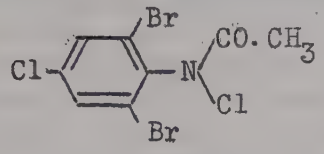
Reinheitsgrad 99,4 %; 99,3 %.

---

10) Soc. 1900. 77, 136. 11) B 32, 3637 (1899).

11.

2,6-dibrom-N-4-dichlor-acetanilid.

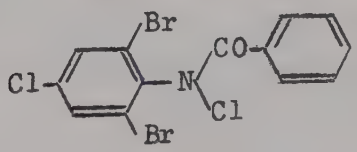


Man stellt sich zunächst nach C h a t t a w a y aus p-Chloranilin und Brom in Eisessig das 2,6-dibrom-4-chloranilin her, dessen Ausbeute man durch Verdünnen mit Wasser vor dem Absaugen erhöhen kann (94 %). 250 g aus 440 ccm Alkohol umkristallisiert liefern 200 g vom F.P. 93-95°. Das Acetylderivat erhält man nach derselben Vorschrift, indem man vor dem Absaugen auf das doppelte Volumen verdünnt mit 100-prozentiger Ausbeute. Man muß aber vor dem Verdünnen einige Stunden stehen lassen, da der Ansatz sonst noch Ausgangsprodukt enthält. Mengen: 1 Mol 2,6-Dibrom-4-chloranilin, 1 l Eisessig, 1,1 Mol Acetylchlorid. Ausbeute ohne Verdünnen 92 %. Bei der Chlorierung hält man sich genau an die Vorschrift und arbeitet mit folgenden Mengenverhältnissen: 0,15 Mol Anilid, 300 ccm Eisessig, 20 % Überschuß Perchloronlösung. Das Chlorid schmilzt in rohem Zustande bei 106-108°.
0,2452 g; 0,2357 g Substanz: 13,54 ccm; 13,13 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_5ONClBr_2.Cl$ Ber. 9,81 % akt. Cl
Gef. 9,72 %; 9,88 % akt. Cl.
Reinheitsgrad 99 %; 100 %.

12.

2,6-Dibrom-N-4-dichlor-benzanilid.



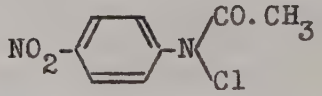
0,35 Mol (= 100 g) 2,6-Dibrom-4-chloranilin (s. Ansatz 11) und 60 g Benzoylchlorid (0,35 Mol = 49,2 g) werden im offenen Kolben 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Es entweichen dicke Salzsäure-Nebel. Nach dem Erkalten wäscht man mit heißer verd. Soda-

lösung, um überschüssiges Benzoylchlorid zu entfernen, saugt ab, trocknet und kristallisiert aus 800 ccm Aethanol um. Ausbeute an umkrist. Produkt 95 g (= 70 %). F.P. 189-190°. Ein zweites Umkristallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

Zur Chlorierung des erhaltenen Benzanilids löst man 0,15 Mol (58,4 g) in 250 ccm heißem Eisessig und versetzt mit 1n-Perchloronlösung in 20 %igem Überschuß. Es entsteht eine Trübung, die sich zunächst ölig absetzt, aber beim Kratzen mit einem Glasstab sofort kristallin wird. Rohprodukt 58 g (= 91 %).
0,2107 g; 0,1897 g Substanz: 9,18 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_{13}H_7ONClBr_2.Cl$ Ber. 8,7 % akt. Cl
Gef. 7,73 %; 7,97 % akt. Cl.
Reinheitsgrad 92,5 %, 92,8 %.

13.

4-Nitro-N-Chlor-acetanilid.



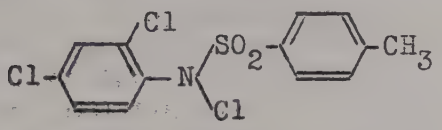
Aus p-Nitranilin und Essigsäureanhydrid stellt man nach K a u f m a n n [12] das p-Nitracetanilid dar. Die Chlorierung führt man nach C h a t t a w a y [13] durch. Man benötigt zur vollständigen Lösung des Anilids 1,8 l Eisessig für 0,3 Mol (54 g). Nach Zugabe überschüssiger Perchloronlösung bleibt der Ansatz klar. Erst nach Verdünnen mit Wasser fällt das Chlorid aus. Man verdünnt auf das fünffache und saugt ab. Rohprodukt 30,2 g (47 %). Man löst in wenig kaltem Chloroform und fällt mit Petroläther. 23,9 g.
0,0776 g; 0,0619 g Substanz: 6,97 ccm; 5,50 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_8H_7O_3N_2Cl$ Ber. 16,55 % akt. Cl
Gef. 15,91 %; 15,8 % akt. Cl.
Reinheitsgrad 96,4 %; 95,4 %.

---

12) B. 42. 3. 3481 (1909).
13) B. 33. 3060 (1900).

14.

N-2,4-trichlor-N-[p-toluolsulfonyl]-anilin.



Man löst 0,55 Mol Soda (58,3 g wasserfrei) in 500 ccm Wasser, fügt 1 Mol (127,5 g) p-Chloranilin zu und erwärmt auf dem Wasserbad. 1,1 Mol p-Toluolsulfochlorid (210 g) werden löffelweise unter jeweiligem starken Umschütteln zugegeben. Man gießt die wäßrige Schicht ab und löst das Öl in 200 ccm verd. Natronlauge. Durch Ansäuern erhält man 263 g p-Chlor-N-[p-toluolsulfonyl]-anilin (= 93,5 %) vom Schmelzpunkt 92-96°.

Man chloriert dieses Produkt nach C h a t t a - w a y [14]) zunächst am Stickstoff und lagert es um durch kurzes Erwärmen seiner Lösung in Eisessig auf 180°. Die jetzt wieder am Stickstoff halogenfreie Substanz chloriert man wiederum nach C h a t t a . w a y l.c. Aus Chloroform und Petroläther erhält man 65 % der Theorie.

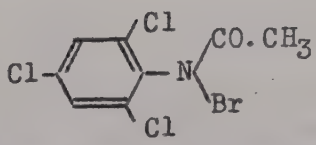
0,2157 g; 0,2422 g Substanz: 11,7 ccm; 13,2 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{13}H_{10}O_2NSCl_2.Cl$ Ber. 10,11 % akt. Cl
Gef. 9,65 %; 9,7 % akt. Cl.

Reinheitsgrad 95 %; 95,6 %.

15.

2,4,6-Trichlor-N-Brom-acetanilid.



Ich stellte mir zunächst das Natriumsalz von 2,4,6-Trichloracetanilid her, indem ich eine genau abgewogene Menge dieser Substanz mit der äquivalenten Menge Natriummethylat in Form seiner 2n-Lösung in Methanol versetzte. 0,01 Mol (2,4 g) Anilid + 5 ccm

---

14) Soc. 1904. 85, 1185.

2n-$NaOCH_3$ geben nach kurzem Aufkochen am Rückflußkühler eine klare Lösung, die nach dem Verdampfen des Methanols im Vakuum und anschließender zweistündiger Trocknung bei 100° im Vakuum die theoretische Menge des Natriumsalzes (2,6 g) liefert. Löst man das Salz in Methanol und versetzt mit dem vierfachen Volumen Wasser, so bekommt man nach kurzem Erhitzen und Absaugen nach dem Erkalten 82 % der eingesetzten Menge Anilid zurück, die sich auf Grund des Schmelzpunktes als unverändert erweisen.

Um das N-Brom-Produkt zu erhalten, stellt man daher zunächst das Natriumsalz wie eben beschrieben her, das man im Vakuum und im siedenden Wasserbad gut trocknet. Das Natriumsalz übergießt man mit Tetrachlorkohlenstoff, zerdrückt alle Klumpen, so daß eine feine Suspension entsteht und versetzt mit Brom, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, in etwa 3 %igem Überschuß. Das N-Bromid geht in Lösung, während sich NaBr abscheidet, von dem man absaugt.

Da das N-Bromid in Tetrachlorkohlenstoff nur mäßig löslich ist, ist es notwendig, für 0,15 Mol Anilid etwa 600 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden, von dem man die eine Hälfte zur Suspension, die andere als Lösungsmittel für das Brom verwendet. Das Suspendieren, Zerdrücken der Klumpen und Bromieren besorgt man alles in ein und demselben Rundkolben, um möglichst kein Wasser zu dem Natriumsalz gelangen zu lassen.

Das von NaBr befreite Filtrat dampft man unter vermindertem Druck zur Trockne, wäscht das rötliche Bromid mit wenig Tetrachlorkohlenstoff aus, wodurch es farblos wird, und trocknet an der Luft. Ausbeute 93 %.

0,3209 g; 0,2738 g Substanz: 18,83 ccm; 16,10 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

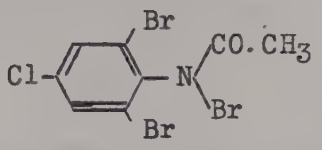
$C_8H_5ONCl_3Br$ Ber. 25,23 % akt. Br
Gef. 23,55 %; 23,53 % akt. Br.

Reinheitsgrad 93 %; 93 %.

Durch Umkristallisieren aus Chlorkohlenstoff und Petroläther war keine wesentliche Reinigung zu erreichen, es trat aber ein bedeutender Substanzverlust ein.

16.

N-2,6-Tribrom-4-chlor-acetanilid.



Bei der Darstellung dieser Substanz aus dem Anilid verfährt man genau wie schon für die vorhergehende (15.) beschrieben. Da dieses Bromid in Tetrachlorkohlenstoff noch etwas schwerer löslich ist als jenes, muß man aber für 0,25 Mol insgesamt 1200 ccm Tetrachlorkohlenstoff verwenden. Anderenfalls saugt man einen großen Teil N-Bromid als Ungelöstes mit dem NaBr ab.

0,3840 g; 0,3123 g Substanz: 18,2 ccm; 14,75 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$C_8H_5ONClBr_2.Br$ Ber. 19,19 % akt. Br
Gef. 18,94 %; 18,92 % akt. Br

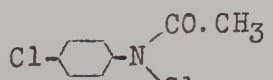
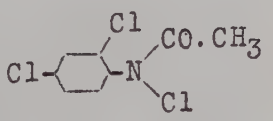
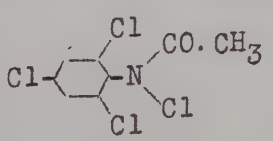
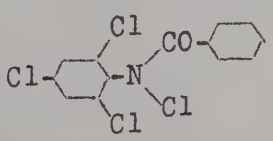
Reinheitsgrad 98,7 %; 98,8 %.

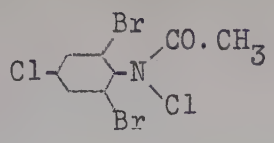
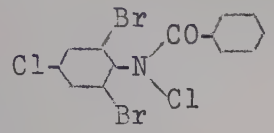
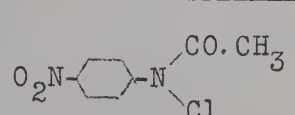
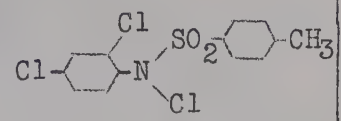
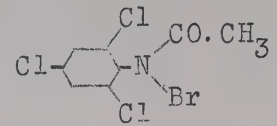
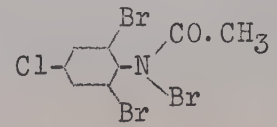
17.

Die unter (7. - 16.) beschriebenen N-Halogenide wurden sämtlich unter den weiter oben geschilderten Standardbedingungen mit Cyclohexen zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt die folgende Tabelle. (s. nächste Seite).

Anmerkung zur Tabelle.

Wo die in Spalte (b) genannten Substanzmengen nicht den darüber angeführten Molzahlen entsprechen, ist dies durch die Unreinheit der betr. Substanzen bedingt. Es wurde stets soviel Substanz angewandt, daß darin genau die angegebene Anzahl Mole, auf reine Substanz berechnet, enthalten war. Die in Spalte (f) angeführten Prozentzahlen berechnen sich in diesen Fällen wie folgt: Die mehr als der genannten Molzahl entsprechende Menge N-Halogenid bestand aus dem am Stickstoff halogenfreien Anilid. Diese Menge mußte nach der Reaktion ohnehin zurückerhalten werden. Ich zählte sie zu den bei 100 %igem Umsatz aus reinem N-Halogenid zu erhaltenden hinzu und berechnete aus dieser Summe und der tatsächlich erhaltenen Menge

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Nr.	Substanz	Menge Mol g	Menge Cyclo-hexen Mol	Tetra-chlor-kohlen-stoff ccm	Ver-suchs-dauer Std.	Ausge-schiedenes Anilid g %	Chlorcyclo-hexen	Di-chlor-cyclo-hexen	Rück-stand g
7		0,1 21,2	0,5	75	43	16,2 91,5 (91,5)	8,2 g 70,5% 90,3%		2,3
8		0,1 23,85	0,5	75	24	18,9 92,7 (92,6)	6,9 g 59,5% 76 %	0,7 g 9,26%	2,4
9		0,05 13,65	0,25	100	10	11,4 95,6 (95,5)	3,4 g 57-61°/ 35-40 mm 58,5% 75 %		sehr wenig
10		0,075 25,0	0,375	75	11	19,7 87,5 (87,2)	5,75 g 69°/48 mm 66% 84,2%	1,6 g 80-94°	3,5

11		0,1 36,2	0,5	75	6	28,8 88 (88)	7,7 g 72,5°/54 mm 66,2% 84,5%		5,1
12		0,1 45,8	0,5	75	6	38 90 (88,8)	8,4 g 74°/60 mm 72,2% 92,5%		5,6
13		0,1 22,4	0,5	175	30	18,2 96,2 (95,7)	4,63 g 39,8 %	3,7 g 73-76°/ 12 mm	2,4
14		0,09 33,2	100 ccm		4	14,3 50 (45)	s. Anm.		22,6
15		0,1 34,0	0,5	80	3,5	21,6 83 (81,1)	6,6 g 53,5°/12 mm 41 %		9,3
16		0,1 42,3	0,5	75	5	28,4 86,3	7,1 g 53°/12 mm 44 %	2 g bis 87° 12 mm	8,1

den aufgeführten Prozentsatz. Das gleiche gilt auch für die noch weiter unten beschriebenen Ansätze. Außerdem sind in Spalte (f) in Klammern Ausbeutezahlen angegeben, die sich auf "zurückgebildetes Anilid" beziehen. Was sie bedeuten, zeigt am einfachsten folgendes Zahlenbeispiel:

Angewandt N-Halogenanilid	45,8 g (92,5 %ig)	
0,1 Mol sind genau	42,4 g	
Differenz = An N-halogenfreiem Anilid	3,4 g	
Erhalten: An N-halogenfreiem Anilid		38 g
Von Beginn vorhanden		3,4 g
Bei der Reaktion entstanden		34,6 g
Theorie 0,1 Mol =		39 g

Ausbeute auf "neugebildetes Anilid" $\frac{34,6 \times 100}{39} = 88,8$.

Die in der Spalte (g) rechts aufgeführten Prozentzahlen sind nach dem unter Versuch (1.) erhaltenen Ergebnis umgerechnet.

Die Prozentzahlen, die sich unter der Spalte (h) finden, sind auf das im Dichlorcyclohexen enthaltene Chlor bezogen. Das mit Substanz (13.) erhaltene Dichlorcyclohexen wurde noch eingehend untersucht (s. unter (18.)).

Das mit Substanz (14.) erhaltene, vom Rückstand abdestillierte Produkt wurde nicht getrennt, sondern wie unter (19.) beschrieben weiterbearbeitet.

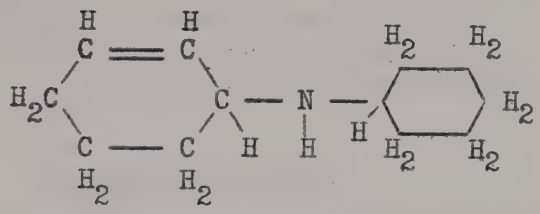
18.
Dichlorcyclohexen.

Substanzen mit zwei Chloratomen auf 1 Mol Cyclohexen können sich natürlich auch aus Cyclohexen durch Addition von Chlor bilden. Chlor könnte wohl durch Zersetzung der N-Chloride entstehen. Es war daher wesentlich, erhaltene Substanzen mit zwei Atomen Chlor mit Dichlorcyclohexan zu vergleichen. Dies wurde auf folgende Weise ausgeführt: Man destilliert das erhaltene Dichlorcyclohexen unter genau denselben Bedingungen und aus dem gleichen Kölbchen wie ein aus Chlor und Cyclohexen erhaltenes Dichlorcyclohexan. Während das Dichlorcyclohexen von 73-78°/12 mm (Hauptmenge bei 76°) übergeht, geht das Dichlorcyclohexan bei 71°/12 mm über. Außerdem verbraucht das Dichlor-

cyclohexen Brom, was nur bei Existenz einer Doppelbindung möglich ist.

19.
Chlorcyclohexen und Hexahydroanilin.

Um die Trennung des Reaktionsproduktes von Cyclohexen durch Destillation zu sparen, wurde der Versuch gemacht, das Chlorcyclohexen durch Kochen der Reaktionsmischung mit Hexahydroanilin in Form eines Kupplungsproduktes



zu charakterisieren. 25 % (= 19,5 ccm) des bei Versuch (14.) erhaltenen Destillats mußten bei 50 %iger Substitution 0,0225 Mol Chlorcyclohexen enthalten. Sie werden deshalb mit 0,0225 Mol Hexahydroanilin versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ein gleicher Ansatz wird wochenlang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es konnten aber keine gut charakterisierten Umsetzungsprodukte unter diesen Bedingungen erhalten werden, was übrigens auch für künstl. Mischungen von Chlorcyclohexen und Hexahydroanilin gilt.

20.
2,5 Mol Cyclohexen.

Führt man mit N-4-Dichloracetanilid (7.) einen Ansatz unter Verwendung eines geringeren Überschusses Cyclohexen als unter (17.) angewendet durch, so erhält man das folgende Reaktionsbild.
0,1 Mol N-Chlorid (21,2 g s. Anm. zu 17.), 20,5 g Cyclohexen, 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff.
Reaktionsdauer: 72 Stunden.
Gewonnene Mengen: 15,9 g Anilid (89,6 %)
4,6 g Chlorcyclohexen (39,5 %)
2,5 g Dichlorcyclohexen (33,1 %)
Rückstand 3,5 g.

21.

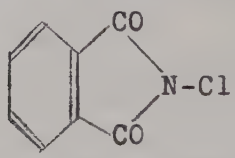
1,1 Mol Cyclohexen.

Derselbe Ansatz mit derselben Substanz wie unter (20.) mit nur 1,1 fachem Überschuß an Cyclohexen führt zu folgendem Ergebnis:
0,1 Mol (21,2 g) N-Chlorid, 0,11 Mol (9 g) Cyclohexen, 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff.
Reaktionsdauer: 144 Stunden.
Gewonnene Mengen:

13,5 g Anilid (86%)
2,8 g Chlorcyclohexen (24%) Sp. 71°/54 mm
1,7 g Dichlorcyclohexen (22,4%) Sp. 72°/11 mm
Rückstand: 4,7 g.

22.

N-Chlor-Phthalimid.



Das N-Chlorid stellt man auf folgende Art dar: Man löst 1 Mol Phthalimid (147 g) in 1 l heißem Eisessig und gibt nach und nach unter jeweiligem Umschütteln eine 1n-Perchloronlösung in 20%igem Überschuß zu. Das Chlorphthalimid kristallisiert beim Erkalten aus, wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Benzol vollkommen rein erhalten.

Stellt man nun mit dieser Substanz den üblichen Ansatz her: 0,1 Mol (18,15 g) Chlorphthalimid, 0,5 Mol (41 g) Cyclohexen, 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff, so ist das aktive Halogen selbst nach 7 x 24 Stunden noch nicht verschwunden. Das Chlorphthalimid ist in Tetrachlorkohlenstoff nur äußerst schwer löslich und außerdem entstehen beim Sieden immer größere Kristalle, so daß die Oberfläche der reaktionsfähigen Substanz immer kleiner wird.

Dasselbe gilt bei Verwendung von der gleichen menge Chloroform als Lösungsmittel. Hier liegt das ungelöste Chlorphthalimid nach einigen Tagen als einzige nußgroße Kugel vor.

Bei Verwendung von 200 ccm Benzol als Lösungsmittel geht das N-Chlorid in der Hitze vollkommen in

Lösung. Aber selbst nach 440-stündigem Sieden der homogenen Lösung ist das akt. Chlor noch nicht verschwunden.

Schließt man den Ansatz in ein Bombenrohr ein und erhitzt längere Zeit auf eine noch höhere Temperatur (Dampf von siedendem Xylol), so gelingt es, das aktive Chlor zum Verschwinden zu bringen, wie die beiden nachstehend angeführten Beispiele zeigen:
Reaktionsdauer: 6 × 24 Stunden.
Temperatur: 140° C.
Gewonnene Mengen:

7,6 g Imid = 51,7 %
1,3 g Chlorcyclohexen (12,3%) Sp. 73°/55 mm
3,5 g Dichlorcyclohexen (46,4%) Sp. 78°/12 mm
8,5 g Rückstand.

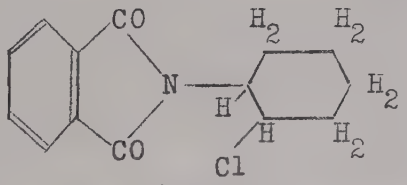
Nachdem die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert war, schieden sich nochmals 6,4 g einer festen farblosen Substanz ab. Diese läßt sich aus Petroläther umkristallisieren und schmilzt bei 136-137°. Somit ist sie vom Phthalimid verschieden. Sie ist chlorhaltig.

Analyse:

0,2655 g Substanz: 10,06 ccm n/10 $AgNO_3$ (nach Beaubigny).

Gef. 13,41 % Cl.

Es liegt somit das Additionsprodukt $C_{14}H_{14}O_2NCl$



vor, für das sich 13,48 % Chlor berechnen.

Außerdem wurden aus den 8,5 g Rückstand durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther nochmals 2 g Additionsprodukt gewonnen.
Somit 8,4 g Additionsprodukt = 31,8%ige Addition.

Im analogen Ansatz im Bombenrohr mit Chloroform als Lösungsmittel wurden erhalten:

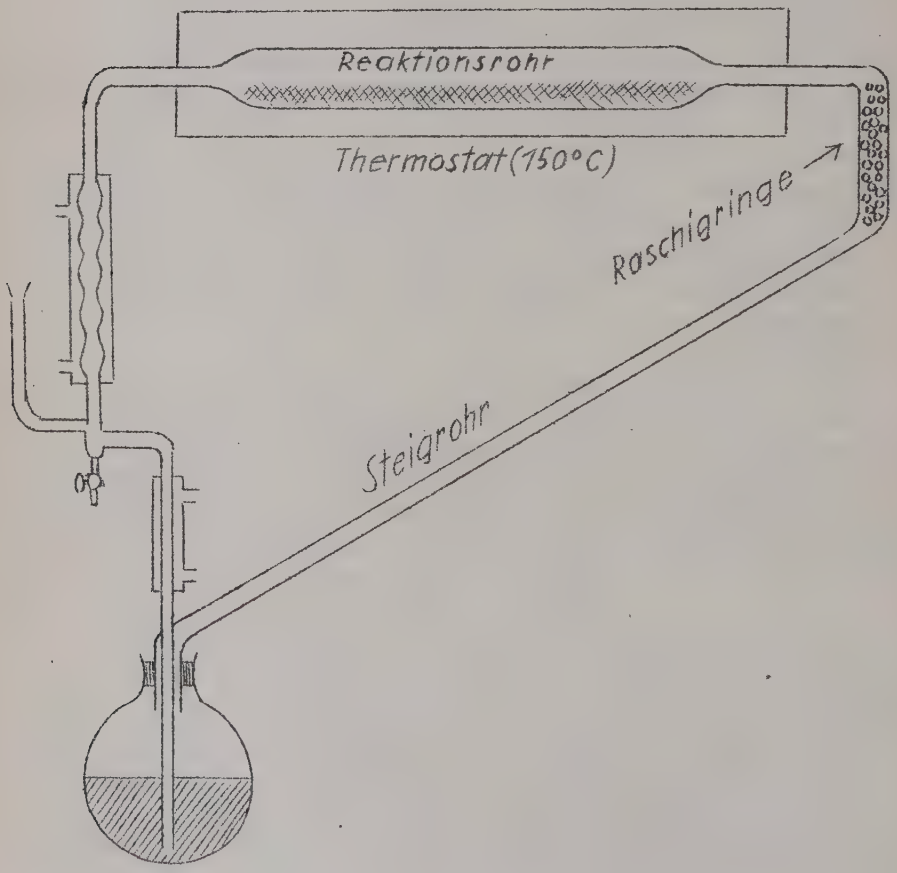
10,7 g Imid = 72,7 %
0,6 g Chlorcyclohexen = 5,6 %
4,1 g Dichlorcyclohexen = 54,4 %
6,8 g Rückstand.

Auch aus diesem Rückstand ließ sich wie oben reines Additionsprodukt erhalten.

23.

Substitution in der Gasphase.

Um den Dampf von Cyclohexen über erhitztes Chlorphthalimid leiten zu können, wurde folgender Apparat verwendet:



In einem Rundkolben befand sich das Cyclohexen. Sein Dampf stieg beim Sieden im Steigrohr auf und passierte das im Thermostat befindliche Chlorphthalimid. Der Thermostat wurde vermittels einer Mischung

von Solvent-Naphta auf 150° C gehalten. Im absteigenden Kühler verflüssigt, floß das Cyclohexen wieder in den Rundkolben zurück. Um das Aufsteigen von Dampf aus dem Kolben im umgekehrten Sinne in jedem Falle zu verhindern, war über dem Rundkolben nochmals ein kleiner Kühler angebracht. Einige in den oberen Teil des Steigrohres eingefüllte Raschigringe dienten zur Trennung des Cyclohexens von bereits entstandenem Chlorcyclohexen. Ein Hahn unter dem Kühler ließ die Umlaufsgeschwindigkeit kontrollieren.

Das Chlorphthalimid wurde zunächst fein pulverisiert auf Asbestwolle aufgetragen und diese lose in das Reaktionsrohr eingefüllt. Es erwies sich aber als ausreichend, das Chlorid in großen Kristallen, wie sie aus Benzol erhalten werden, in gleichmäßiger Verteilung ohne Träger in das Reaktionsrohr zu bringen.

Füllt man in den Rundkolben ein Gemisch von Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 1:4, so beansprucht die Reaktion auch bei der im Thermostat herrschenden Temperatur noch zu lange Versuchszeiten. Durch Verringern des Tetrachlorkohlenstoffs erhöht sich die Umsatzgeschwindigkeit. Bei Anwendung von gleichen Volumina Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff erhält man nach zwei Stunden folgende Substanzmengen:

2,2 g Chlorcyclohexen (= 0,19 Mol)
6,8 g Dichlorcyclohexen (= 0,45 Mol).

Im Reaktionsrohr hatten sich 0,2 Mol (36,3 g) Chlorphthalimid befunden. Außer 1,5 g Chlorphthalimid, die während des Versuchs aus dem Reaktionsrohr heraussublimiert waren, fand sich nach dem Versuch in dem Rohr nur Phthalimid.

24.
Chlorcyclohexen ⟶ Dichlorcyclohexen.

Die Einführung eines zweiten Chloratoms in Chlorcyclohexen versuchte ich in einem Ansatz mit 2,6-Dibrom-4-N-dichlor-benzanilid (12.) in der auch für die Einführung eines ersten Chloratoms üblichen Weise.
0,1 Mol N-Chlorid (44,2 g), 0,439 Mol Chlorcyclohexen (51,1 g), 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff.
Reaktionsdauer: 9 Stunden.

Gewonnene Mengen: 33,7 g Anilid (83 %)
10,6 g Dichlorcyclohexen (70,3 %)
9,6 g Rückstand.

Das Reaktionsprodukt war bei der ersten Destillation zwischen 68-103°/12 mm übergegangen. Bei der zweiten Destillation erhielt ich noch 8,2 g eines Produktes, das zwischen 71-82°/12 mm überging, Hauptmenge bei 76°.

Wegen des Vergleichs von Dichlorcyclohexen mit Dichlorcyclohexan s. unter (18.).

25.

Crotonsäuremethylester.

In einem üblichen Ansatz eines N-Chlorids mit Crotonester anstelle von Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel war nach 20-stündigem Erhitzen noch kaum ein Kristallisat ausgeschieden. Erst nach 50 Stunden hatte es ein wenig zugenommen. Der Ansatz enthielt noch viel aktives Chlor. Erhitzt man aber überschüssigen Crotonester ohne Lösungsmittel mit einem N-Chlorid zum Sieden (120° C), so ist infolge der höheren Reaktionstemperatur das akt. Chlor nach wenigen Stunden verschwunden.

Ansatz: 2,6-Dibrom-4-N-dichlorbenzanilid 0,1 Mol (44,2 g), 120 ccm Crotonester.

Reaktionszeit 9 Stunden.

Die Aufarbeitung geschieht wie folgt: Man engt den Ansatz ein durch Abdestillieren von 90 ccm Crotonester bei gewöhnl. Druck an der Widmerspirale. Den Rückstand läßt man erkalten. Es scheiden sich

29,3 g Anilid = 72 %

aus. Sie werden abgesaugt. Das Filtrat destilliert man unter vermindertem Druck, wobei man alles Flüchtige gemeinsam auffängt. (53°/60 mm - 110°/52 mm).

12,2 g Rückstand.

Das Destillat wird im Claisenkolben mit Raschigringen im hochangesetzten Destillierrohr refraktioniert. Nachdem die letzten Anteile bei 47°/48 mm übergegangen sind, steigt das Thermometer ziemlich rasch auf 106°, wo es konstant bleibt. Man erhält nach Abtrennen des Crotonesters

7,0 g an chloriertem Produkt.

Als reiner Crotonester betrachtet, wären dies 52 %

der Theorie. Rückstand nochmals 1,4 g braunes Harz.

Die erhaltenen 7 g lassen sich in einer dritten Destillation noch etwas schärfer trennen. Jetzt erhält man nach geringem Verlauf - wohl nochmals Crotonester - eine Fraktion von 78-108°/58 mm, deren Hauptmenge konstant bei 108°/58 mm übergeht.

26.
Oktylen und 2,4-N-Trichlor-N-[p-toluolsulfonyl]-anilid.

Das in der Überschrift genannte N-Chlorid (14.) wird ohne Verwendung eines Lösungsmittels mit überschüssigem β-Oktylen zum Sieden (123°) erhitzt.
Ansatz: 0,09 Mol (33,2 g) N-Chlorid, 100 ccm Oktylen.
Reaktionsdauer: 3 1/2 Stunden.
Gewonnene Mengen: 18,1 g Anilid = 64 %.
Das Filtrat trennt man durch Destillation unter vermindertem Druck (32 mm; Ölbadtemperatur 77°, am Schlusse 120°/12 mm) vom entstandenen Harz.
14,3 g Rückstand.
Von dem Destillat dampft man anschließend an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck langsam soviel Oktylen ab, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 165° beträgt. Den Rückstand gießt man in einen Claisenkolben und erhält beim nochmaligen Destillieren 7,0 g eines im gesamten Intervall zwischen 31° und 80°/12 mm ohne feste Haltepunkte übergehenden Produkts. Zur Trennung der Einzelprodukte wären größere Substanzmengen erforderlich. Der Versuch trug nur orientierenden Charakter.

27.
Oktylen und N-Brom-phthalimid.

Ein von A. S p ä t h dargestelltes N-Brom-phthalimid zeigte nach längerem Aufbewahren die folgenden Analysendaten:
0,2261 g; 0,3496 g Substanz: 15,20 ccm; 23,90 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$C_8H_4O_2NBr$ Ber. 35,4 % akt. Brom.
Gef. 26,9 %; 27,35 % akt. Brom.
Reinheitsgrad 76 %; 77,2 %.

Ich verwendete dieses Produkt zu einem Ansatz

mit β-Oktylen und führte ihn wie folgt durch: 0,1 Mol (30,2 g) N-Bromphthalimid, 0,5 Mol (56 g) Oktylen, 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Nach fünfstündigem Sieden war das akt. Brom verschwunden. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Es wurde jedoch alles Flüchtige zunächst gemeinsam vom entstandenen Harz herunterdestilliert und erst anschließend getrennt. Erhaltene Mengen: 17,9 g Phthalimid = 80,5 %.
3,4 g vom Siedepunkt 65-70°/50 mm
2,5 g " " 93°/50 mm
(die letzten zwei Werte nach zweimaliger Destillation)
5 g Rückstand.
Es ist also weitgehend Bromierung eingetreten. Die Bromierungsprodukte sind jedoch, wie vorauszusehen war, nicht einheitlich.

28.
Allylchlorid.

Die Einführung eines zweiten Chloratoms in Allylchlorid wurde in verschiedenen Ansätzen ohne Verwendung eines Lösungsmittels in zugeschmolzenen Bombenröhren vermittels p-N-Dichloracetanilid (7.) versucht. Die Ansätze wurden zu diesem Zwecke längere Zeit auf 100° gehalten. Nachdem sich zu Beginn in der Kälte das N-Chlorid im Allylchlorid restlos gelöst hatte, hatten sich nach 20 Stunden Kristalle ausgeschieden. Das akt. Chlor war aber noch nicht verschwunden. Nach 45 Stunden konnte man zwar ein Verschwinden des Chlors feststellen, aber der Ansatz war tief braun gefärbt. Es war zu vermuten, daß weitgehende Zersetzung der Reaktionsteilnehmer infolge eventuellen Wasserzutritts beim Öffnen bezw. Zuschmelzen der Röhre eingetreten war. Hält man aber einen Ansatz ununterbrochen 44 Stunden lang auf 100°, so zeigt sich dieselbe Verfärbung. Ich versuchte daher, den Zeitpunkt des Verschwindens des aktiven Halogens möglichst genau zu ermitteln. Nach 25 Stunden war dies der Fall, aber bereits jetzt ist die Farbänderung recht stark.

Hält man einen Ansatz 23 1/2 Stunden lang auf 100°, so ist das aktive Halogen verschwunden. Achtet man beim Einschmelzen möglichst auf Wasserausschluß von seiten der Gebläseflamme durch Aufsetzen eines

langen, engen Glasrohres vermittels eines dichtschließenden Stopfens auf das offene Rohrende, so hat der Ansatz nach dieser Zeit seine Farbe kaum vertieft. Die ausgeschiedenen Kristalle sind farblos und die Lösung ist etwa weingelb.

Die Aufarbeitung eines derart durchgeführten Ansatzes führt natürlich auch zu besseren Ergebnissen als die der anderen. Sie geschieht folgendermaßen: Nach dem Absaugen des Kristallisats dampft man an der Widmerspirale bei gewöhnlichem Druck soviel des überschüssigen Allylchlorids ab, als ohne Steigerung der Ölbadtemperatur auf über 75° übergeht. Dadurch soll eine Polymerisation des erwarteten Allylidenchlorids vermieden werden. Von dem Rückstand destilliert man dann alles Flüchtige unter vermindertem Druck herunter, indem man das Destillat in einer Kohlensäure-Aceton-Kältemischung auffängt. Man kann auf diese Weise den Rückstand vollständig von allen flüchtigen Anteilen ohne Überhitzung befreien, was unter anderen Bedingungen nicht möglich ist. Denn der harzige Rückstand hält alles sehr fest zurück.

Ansatz: 0,1 Mol (21,3 g) N-Chlorid, 76,5 g (1 Mol) Allylchlorid.

Gewonnene Mengen: 14,3 g Anilid = 80 %.
2,4 g von verschieden hoch chlorierten Anteilen, die bei der nachfolgenden Destillation sich unter gewöhnlichem Druck zwischen 80-150° übergehen.
7,4 g Rückstand.

29.

Phenylpropylen[15] und p-N-Dichloracetanilid.

Ansatz: 0,1 Mol (22,2 g) N-Chlorid (7.), 0,3 Mol (35,4 g) Phenylpropylen, 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchszeit: 10 Stunden.

Gewonnene Mengen: 14,0 g Anilid = 75 %
2,4 g Cinnamylchlorid, Sp. 112°/15mm
9,4 g Rückstand.

Die Aufarbeitung geschah folgendermaßen: Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs an der

---

15) Am. Soc. 56, 2413 (1934).

Widmerspirale bei gewöhnl. Druck (ohne Verwendung der Spirale enthält er höher siedende Anteile), destilliert man das überschüssige Phenylpropylen ebenfalls an der Spirale ab (61,5-64,5°/13 mm). Aus dem Rückstand erhält man das eigentliche Reaktionsprodukt bei vollem Wasserstrahl-Vakuum, außerdem noch einen Rest davon bei 0,3 mm, der bei dem schlechteren Vakuum von dem Harz zurückgehalten wird.

30.

Phenylpropylen und N-Chlorphthalimid.

Das N-Chlorphthalimid reagiert mit Phenylpropylen bei Verwendung eines Lösungsmittels wie mit Cyclohexen nach sehr langer Zeit nicht zu Ende. Man kann diese Zeit aber wesentlich verkürzen, indem man ohne Lösungsmittel arbeitet und den Ansatz bis nahe an den Siedepunkt des Phenylpropylens, nämlich auf etwa 170-180° erhitzt.

Ansatz: 0,1 Mol (18,15 g) Chlorphthalimid, 0,5 Mol (59 g) Phenylpropylen.

Reaktionsdauer: 18 Stunden.

Gewonnene Mengen: 6,2 g Phthalimid = 42,2 %.

Das Phenylpropylen destilliert man ab, wie unter (29.) beschrieben. Daraufhin erhält man

5,0 g eines Produkts, das zwischen 70-88°/12 mm und 36-59°/0,3 mm übergeht und wohl noch Phenylpropylen enthält. Es wird refraktioniert wie unter (32.) beschrieben.

Rückstand 19,0 g hellbraunes Harz.

31.

Phenylpropylen und 2,6-Dibrom-4-N-dichlor-acetanilid (11.)

Ansatz: 0,1 Mol (36,2 g) N-Chlorid, 0,4 Mol (47,2 g) Phenylpropylen, 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

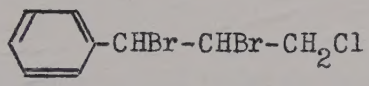
Reaktionsdauer: 5 Stunden.

Gewonnene Mengen: 24,6 g Anilid = 75,2 %
1,2 g Cinnamylchlorid Sp. 78°/1,2 mm
13,7 g Rückstand.

Die Aufarbeitung war die gleiche wie unter (29.) beschrieben.

32.
Identifikation des Cinnamylchlorids.

Die gesamte Menge der unter (29, 30 u. 31) erhaltenen Anteile Cinnamylchlorid destillierte ich gemeinsam unter genauer Abtrennung des bei 112°/15 mm übergehenden Produkts (etwa 80 % der Gesamtmenge). Dieses führte ich nach K l a g e s [16] durch Zutropfen von Brom zu seiner etwa 10%igen ätherischen Lösung in das Dibromadditionsprodukt



über. Dieses fällt aus dem Aether sofort aus. Der Aether gerät dabei ins Sieden. Nach dem Abkühlen saugt man ab und kristallisiert aus Aethanol um. Man erhält so das reine Produkt vom F.P. 104-105°.

Zum Vergleich bereitete ich mir eine Probe Cinnamylchlorid aus Zimtalkohol und Salzsäure und lagerte an dieses Brom an. Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte ergab keine Depression, wodurch der Körper eindeutig identifiziert ist.

---

16) B. 39, 2552 (1906).

Lebenslauf.

Ich bin am 12. August 1908 in Mannheim als Sohn des Kaufmanns Georg Schaaf und seiner Ehefrau Babette, geb. Seitz, geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des Realgymnasiums I. in Mannheim legte ich, nach dreijähriger Unterbrechung der Schulausbildung zwecks Erlernung des Kaufmanns-Berufes, Ostern 1930 die Reifeprüfung ab. Anschließend studierte ich Chemie an den Universitäten Heidelberg und München. Ich bestand im Mai 1933 das erste und im Mai 1935 das zweite Verbandsexamen. Vorliegende Arbeit, die unter der Leitung von Prof. Dr. K. Ziegler stand, wurde im Mai 1935 in Heidelberg begonnen und im Oktober 1937 in Halle abgeschlossen.

Ich bin deutscher Staatsangehöriger, arischer Abstammung.